MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR
A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS
E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF
M. K. ZACHERL - Wien

1961
DRITTES HEFT
MIT 58 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 24. FEBRUAR 1961

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1961

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1960 wird ein Band von etwa 1000 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 732.–, DM 122.–, sfr. 124.90, $ 29.–, £10/7/6 erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Einganga der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:
Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:
Prof. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:
Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:
Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:
Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1961 Inhaltsverzeichnis 3. Heft

Seite

Datta, S. K., and **S. N. Saha.** Tests for Metal Ions and Fluoride with Mononitrosochromotropic Acid 361

Singh, E. J., and **A. K. Dey.** Separation and Micro-Identification of Metallic Ions by Ring Oven Technique. I. 366

Večeřa, M., D. Šnobl und **L. Synek.** Über Kinetik und Mechanismus der katalytischen Schnellverbrennung bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen. XXVII 370

Ackermann, G., und **C. Alferi.** Zur Verwendung von Perlenreaktionen in der quantitativen Mikroanalyse. I 390

Dirscherl, A., und **F. Erne.** Mercurimetrische Mikrobestimmung von Hydrochloriden, Hydrobromiden und Jodmethylaten organischer Basen im Dezimilligrammbereich 401

Guagnini, O. A., E. E. Vonesch y **M. H. C. K. de Riverós.** Estudios sobre ácidos hidroxámicos. XI 408

Lawson, G. J., and **J. W. Purdie.** Micro-Scale Separation of Mixtures of Acids Using Ion-Exchange Resins 415

Greenfield, S., R. A. D. Smith, and **I. L. Jones.** A Method of General Applicability for the Micro Determination of Chlorine, Bromine and Iodine 420

Hochenegger, M. Ein einfacher und handlicher Apparat zur Erzeugung reinsten Kohlendioxyds für die Stickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl 431

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Victoria College, Coochbehar, West Bengal, India

Tests for Metal Ions and Fluoride with Mononitrosochromotropic Acid

By

Sachindra Kumar Datta and **Sachindra Nath Saha**

(Received June 3, 1960)

Dinitrosochromotropic acid has been used by *Steigmann*[8] for the detection of copper, cobalt, nickel, and palladium. *Datta*[4] used this compound for the complexometric and spectrophotometric determination of thorium. The mononitroso derivative has been applied by various workers[2,3,7] to the detection and determination of copper, cobalt, and nickel. Since the two nitroso compounds[9] give colorations with other metals as well, a thorough investigation of their analytical applicability has been undertaken by the present authors[5]. This paper describes tests performed with mononitrosochromotropic acid upon spot plates and on filter paper.

Reagents and Apparatus

Preparation of Reagent. One mole of the disodium salt of chromotropic acid was dissolved in about 50 ml water, and one mole of solid sodium nitrite was added. The mixture was cooled with ice to 0° C, and 6 *M* HCl was added dropwise until starch-iodide paper turned blue. By adding crushed ice, the temperature was held at 0° C for about one hour during which the mixture was stirred continuously. It was then filtered, and a large volume of alcohol was added to the filtrate to precipitate the nitroso compound which separates as a dark brown mass. The solid was collected upon a filter, washed with alcohol, and dried first in a desiccator and finally in an electric oven at 110° C.

Test Solutions of metal ions were prepared from reagent-grade nitrates, chlorides, or sulfates. Other chemicals also were of reagent quality.

Apparatus. A Beckman p_H meter Model H-2 served for measuring the p_H of solutions.

Behaviour of Metal Ions

Two milliliter of 0.05 *M* solution of the metal was adjusted to a definite p_H by adding HCl, NaOH, NH_4Cl, $NH_4 \cdot OOC \cdot CH_3$, NH_3, 0.1% hexamine, chloroacetate, or hydrochloric-acetic acid buffer. Four to six drops of 0.05% aqueous solution of the reagent was added.

Table I. Behaviour of Metal Ions

Metal Ion	p_H	Phenomenon Observed	Remarks
Pb(2)	5	violet precipitate	obtained with excess reagent, a few drops of ammonia in hot soln.
Cu(2)	4.5	bluish violet color	stable
	8	permanganate color	stable and very sensitive
Pd(2)	5	pink color	becomes deeper on heating
	8.5	bluish violet color	stable and very sensitive
Co(2)	6.6	pale violet color	deepens on heating
	8.5	blue-violet color	stable and very sensitive
Co(3)	8	deep-violet ppt.	more on heating; appears to be quantitative
Ni(2)	5	pink color	deepens on warming
	8.5	bluish-violet color	stable and very sensitive
Mg(2)	5.4	pale pink color	deepens slightly on heating, not sensitive
Mn(2)	5.6	pale violet color	not sensitive
VO(2)	10	pink color	color appears in ammoniacal solution on long standing and shaking
UO_2(2)	5.4	greyish violet color and ppt.	not stable or sensitive; slight pptn. in ammoniacal solution
Be(2)	8	pink color	unstable and not sensitive
Fe(3)	2.8	pale brown color	unstable, not sensitive
Cr(3)	5.4	bluish-violet color	forms only in HCl-acetate buffer
Ce(3)	5.4	pink color	stable and sensitive
Ce(4)	5.2	pink color	not stable and sensitive
La(3)	5.4	violet color	stable and sensitive
Y(3)	5.2	deep pink color	stable and sensitive
Au(3)	8	pink color	not very stable
Th(4)	3	pink color	sensitive and stable
	4.5	bluish-violet	stable and sensitive
Zr(4)	2.0	pink color	solution of oxychloride
	4.8	pink color	solution of nitrate

The observed phenomena are listed in Table I. The color of the reagent is yellow in acid solution and red in an alkaline medium; the middle tint is orange as is to be expected. Numerous metal ions gave a

pink to violet coloration. In some instances, the intensity of the color increased on heating or on standing for a long time.

For the performance of spot tests[6], a drop of 0.02% reagent solution of p_H 3.5 was placed upon the spot plate, and then a drop of the metal solution and a drop of 0.1% hexamine, NH_3 or HCl were added. After mixing, the color of the drop was compared with that of a blank. The observations are listed in Table II.

Table II. Tests on the Spot Plate

Ion	Final p_H	L.I. μg
Cu(2)	8.0	0.01
Pd(2)	8.0	0.05
Ni(2)	8.5	0.04
Co(2)	8.8	0.03
Ce(3)	4.8	1.6
La(3)	5.6	0.8
Y(3)	5.0	0.5
Th(4)	4.8	1
Zr(4) (nitrate)	4.8	6
Zr(4) (oxychloride)	4.0	3

Spot tests were tried also on filter paper. Two drops of 0.02% reagent, p_H 3.5, were placed on Whatman No. 1 paper and partially evaporated over an electric heating device. Then a drop of the metal solution was placed upon the center of the spot which was dried partially and then exposed to ammonia gas or treated with a drop of 0.1% hexamine. The spot was observed in daylight and under the ultraviolet lamp and compared with blanks which gave a yellow or orange spot in daylight. The observations are listed in Table III.

Table III. Spot Tests on Filter Paper

Ion	Phenomenon		L. I. μg
	Daylight	Ultraviolet	
Cu(2)	bluish white spot on brown background	deep reddish-violet spot	0.03
Pd(2)	bluish violet spot on brown background	violet spot	0.05
Ni(2)	bluish-violet spot on brown background	deep violet spot	0.04
Co(2)	blue spot on brown background	deep reddish violet	0.02
Ce(3)	pink spot on orange background	blue-violet spot	4
La(3)	pink spot with violet rim	reddish violet	1.6
Y(3)	violet spot	bluish violet spot	1
Th(4)	pink spot on bluish-white background	violet spot	2
Zr(4) (nitrate)	pink spot on bluish orange background	bluish violet spot	4
Zr(4) (oxychloride)	pink spot on orange background	bluish-violet spot	3

Spot Test for Fluoride[1]

The chelates of nitrosochromotropic acid with thorium, cerium, lanthanum, and yttrium are decomposed by fluoride, which produces a color change from pink or violet to yellow or orange.

A drop of 0.01% reagent solution was placed upon the spot plate. Next, a drop of salt solution containing 0.8 to 1.7 μg of one of the above four metals and a drop of 0.01% hexamine solution were added. The pink or violet chelate thus obtained was treated with one drop of alkali fluoride solution. The color changed at once to yellow or orange. At a p_H between 3.8 and 5.2, a limit of identification of approximately 1 μg F was obtained, which corresponds to a limiting concentration of 5 μg F per ml. The chelates of Th, Y, La, and Ce gave approximately the same sensitivity.

Acknowledgment

The authors are grateful to the Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi, for sponsoring this investigation. They are also indebted to Mr. *K. C. Mukherjee*, Principal of this College, and Dr. *A. K. Mazumder*, Professor of Inorganic Chemistry, Jadavpur University, for their kind encouragement and helpful suggestions.

Summary

Mononitrosochromotropic acid gives pink to violet colorations with a large number of metal ions; it provides quite sensitive, but not very specific tests for copper, cobalt, nickel, and palladium. The chelates with thorium, yttrium, lanthanum, and cerium permit the indirect detection of 1 μg of fluoride ion.

Zusammenfassung

Mononitrosochromotropsäure gibt rosa bis violette Färbungen mit einer großen Zahl von Kationen. Dies läßt sehr empfindliche, aber nicht sehr spezifische Nachweise für Kupfer, Kobalt, Nickel und Palladium zu. Die Komplexe mit Thor, Yttrium, Lanthan und Cer ermöglichen den indirekten Nachweis von 1 μg Fluorid.

Résumé

L'acide mononitrosochromotropique donne des colorations roses à violettes avec un grand nombre d'ions métalliques; il donne des tests tout à fait sensibles mais qui ne sont pas très spécifiques avec le cuivre, le cobalt, le nickel et le palladium. Les chélates avec le thorium, l'yttrium, le lanthane et le césium permettent de déceler indirectement 1 μg d'ion fluorure.

Literature

[1] *R. Belcher, M. A. Leonard,* and *T. S. West,* Talanta **2**, 92 (1959).
[2] *C. Brenner,* Helv. Chim. Acta **3**, 90 (1920).
[3] *L. W. Conn* and *V. Carpenko,* Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **7**, 15 (1935).
[4] *S. K. Datta,* Analyt. Chim. Acta **15**, 415, 421 (1956); **16**, 115 (1957).
[5] *S. K. Datta* and *P. N. Ghose,* Naturwiss. **45**, 515 (1958).
[6] *F. Feigl,* Spot Tests in Inorganic Analysis, New York: Elsevier. 1958. p. 4.
[7] *O. Sheets* and *M. Gieger,* Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **7**, 109 (1935).
[8] *A. Steigmann,* J. Soc. Chem. Ind. (London) **62**, 42 (1943).
[9] *F. J. Welcher,* Organic Analytical Reagents, Vol. 3. New York: Van Nostrand. 1947. p. 290.

Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Separation and Micro-Identification of Metallic Ions by Ring Oven Technique. I

Oxalate as a Complexant

By

Eric John Singh and Arun K. Dey

(Received September 26, 1960)

In 1954 *Weisz* devised the Ring Oven Technique[1–3] for analyzing a number of cations in a single drop of a solution on a circle of filter paper. It is well known that complex formation plays an important role in the separation of ions in filter paper chromatography as pointed out by us in earlier communications[4,5]. We have also noted[6] the effect of using oxalate as a complexing agent in the movement of cations. The purpose of the present work is to develop a simple micro-analytical method for the separation of metallic ions of individual groups in qualitative analysis, using oxalate as a complexing agent, by the ring oven technique.

Experimental

Apparatus: Weisz Ring Oven manufactured by National Appliance Co., U. S. A., was used. It consists of a cylindrical block of aluminium 2.5 cm high and 5 cm in diameter with a bore hole of 2.3 cm diameter. A heating arrangement is installed inside the block and the temperature is controlled by a suitable powerstat. Outside the cylinder an aluminium rod is fixed. This aluminium rod, bears at its end, a tube, which serves as a guide for a capillary pipette. The guide tube must stand vertically and the point must reach exactly to the line of the diameter of the bore hole. It ends about 2.3 cm above the surface of the heating block. An aluminium ring of 3 cm inner diameter is placed over the filter paper to keep it in place. The temperature of the heating block is about 100° C.

Procedure

Standard solutions of lead nitrate, mercurous nitrate, silver nitrate, copper nitrate, cadmium nitrate, mercuric nitrate, bismuth nitrate,

antimony chloride, arsenic chloride, stannous chloride and potassium oxalate were prepared using reagent grade chemicals, and were standardised as usual. A series of mixtures was prepared by taking equal concentrations of metal ion and adding varying quantities of potassium oxalate, keeping the total volume constant. The ratio of total concentration of metals (obtained by adding the concentrations of metals in molarity) to the concentration of oxalate, is expressed as equivalents of oxalate in the following account. Various concentrations of aqueous ethanol were tried, and it was found that 60% ethanol gave good separation except in one case (mentioned in the text). Whatman filter paper No. 1 was used. A volume of 0.0035 ml of the mixed solution was taken in the micro pipette and added to the centre of the paper. This paper was placed on the electrically heated cylindrical block with the help of an aluminium ring. This spot was treated three times by dropping the solvent through the capillary pipette, which was inserted into the guide tube of the ring oven. After drying of the chromatograms on hot cylindrical block, the separation was observed by spraying suitable indicators on the chromatograms with the help of an atomizer. In ternary, quaternary and quinary mixtures, the final concentration of each of the metal ions was 0.033 *M*, 0.025 *M* and 0.02 *M* respectively.

The sequence of ions mentioned in the following description refers to their position of the rings from the centre to the outer edge, as a result of separation.

Separation of Lead(II), Mercury(I), and Silver(I)

The separation of lead(II), mercury(I) and silver(I) ions is possible up to the addition of 0.48 equivalents of the complexing agent. With higher concentrations, separation is not possible. A good separation was obtained when 0.16 to 0.3 equivalents of the complexing agent were used. The sequence of separation is Hg(I)—Ag(I)—Pb(II). A dilute solution of potassium iodide was used as an indicator. The chromatograms were marked when they were moist, because after drying, the black spot of mercury(I) fades. A complete separation and identification of the first group elements can be made in four minutes.

Separation of Copper(II), Cadmium(II), and Mercury(II)

Without addition of the complexing agent, the separation of copper(II), cadmium(II) and mercury(II) ions is not possible. The separation of these ions is possible when 1.6 to 3.2 equivalents of oxalate are used. With higher concentrations of oxalate the separation is not possible. The sequence of separation is Hg(II)—Cd(II)—Cu(II).

Separation of Copper(II), Cadmium(II), and Lead(II)

No separation is possible without the addition of the complexing agent. The separation of copper(II), cadmium(II) and lead(II) ions is possible when 0.96 to 4.8 equivalents of oxalate are added. With the addition of 0.96 equivalents of oxalate the sequence of separation is as follows Cd(II)—Pb(II)—Cu(II) whereas with the addition of 1.6 to 4.8 equivalents, the sequence becomes: Cd(II)—Cu(II)—Pb(II).

Separation of Copper(II), Cadmium(II), and Bismuth(III)

No separation is possible without the addition of the complexing agent. The separation of copper(II), cadmium(II), and bismuth(III) ions is effected when 3.2 to 4.8 equivalents of the complexing agent are added. The sequence of separation is Cd(II)—Cu(II)—Bi(III). The separation is, however, not very sharp.

Separation of Mercury(II), Lead(II), Copper(II), and Cadmium(II)

The separation of mercury(II), lead(II), copper(II), and cadmium(II) ions is possible up to the addition of 2.4 equivalents of oxalate. No separation is obtained without addition of the complexing agent or with higher concentrations than 2.4 equivalents. The sequence of separation is Hg(II)—Pb(II)—Cd(II)—Cu(II) when 0.2 to 0.36 equivalents of the complexing agent are added. With the addition of 0.72 equivalents of oxalate the sequence of separation is Hg(II)—Cd(II)—Pb(II)—Cu(II). When 2 or more equivalents of oxalate are added the sequence becomes Hg(II)—Cd(II)—Cu(II)—Pb(II).

Separation of Copper(II), Cadmium(II), Mercury(II), Lead(II), and Cobalt(II)

Various concentrations of ethanol were tried and it was found that 50% ethanol was suitable as a solvent for the separation. When no complexing agent is used the sequence of separation, which is not very sharp, is [Hg(II)—Pb(II)]—Cd(II)—Cu(II)—Co(II); with the addition of the complexing agent the sequence of separation becomes [Hg(II)—Pb(II)]—Cu(II)—Co(II)—Cd(II).

Separation of Arsenic(III), Antimony(III), and Tin(II)

The separation of arsenic(III), antimony(III) and tin(II) ions is effected up to the addition of 0.96 equivalents of the complexing agent. With higher concentrations separation does not occur. This separation is not very sharp, and arsenic(III) is found to overlap tin(II). The sequence of separation, however, holds. It is as follows: Sb(III)—As(III)—Sn(II). A complete separation and identification of II B group elements can be made in four minutes.

Acknowledgement

The authors thank the Council of Scientific and Industrial Research, India, for supporting the work and for the award of a fellowship to one of them *(E. J. S.)*

Summary

Attempts to separate Hg(I), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Bi(III), Cu(II), Cd(II), As(III), Sb(III) and Sn(II) in ternary, quaternary and quinary mixtures by the Weisz ring oven technique have been made, using oxalate as complexing agent and aqueous ethanol as solvent. It is found, in general, that addition of oxalate as complexing agent enables separations to be carried out which do not occur in the uncomplexed solutions. The effect of adding varying concentrations of the complexing agent to the solutions has been studied. The sequences of separation in ternary, quaternary and quinary mixtures with varying concentrations of the complexing agent have been described.

Zusammenfassung

Es wurde versucht, Hg(I), Pb(II), Ag(I), Hg(II), Bi(III), Cu(II), As(III), Sb(III) und Sn(II) in Drei-, Vier- und Fünfstoffgemischen unter Verwendung von Oxalat als Komplexbildner und wäßrigem Äthanol als Lösungsmittel nach der Ringofentechnik von *Weisz* zu trennen. Im allgemeinen ermöglicht die Komplexierung mit Oxalat Trennungen, die sonst nicht durchführbar sind. Die Einwirkung verschiedener Konzentrationen des Komplexbildners auf die Probelösungen wurde geprüft. Die Reihenfolge der Trennung aus den angeführten Mischungen bei verschiedener Oxalatkonzentration wird angegeben.

Résumé

On a essayé de réaliser la séparation de Hg-I, Pb-II, Ag-I, Hg-II, Bi-III, Cu-II, Cd-II, As-III, Sb-III et Sn-II dans des mélanges ternaires, quaternaires et quinquénaires, au moyen de la technique du four annulaire de *Weisz*, en utilisant des oxalates comme agents complexants et l'éthanol aqueux comme solvant. On a trouvé que, généralement, l'addition d'oxalates comme agents complexants oblige à effectuer des séparations qui ne se rencontrent pas dans les solutions non complexées. On a étudié l'effet de l'addition de concentrations variables de l'agent complexant aux solutions. On a décrit les étapes de la séparation dans les mélanges ternaires, quaternaires et quinquénaires pour des concentrations variables de l'agent complexant.

References

[1] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 140.
[2] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 376.
[3] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 785.
[4] *E. J. Singh* and *A. K. Dey*, J. Chromatography **3**, 146 (1960).
[5] *E. J. Singh* and *A. K. Dey*, J. Indian Chem. Soc. **37**, 235 (1960).
[6] *E. J. Singh* and *A. K. Dey*, J. Chromatography **2**, 95 (1959).

Mikroanalytisches Laboratorium, VÚOS, Pardubice-Rybitví, ČSSR.

Über Kinetik und Mechanismus der katalytischen Schnellverbrennung bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen

XXVII. Mitteilung über quantitative organische Analyse[1]

Von

Miroslav Večeřa, Dobroslav Šnobl und **Ladislav Synek**

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Oktober 1960)

Die in einer früheren Arbeit[2] durchgeführte statistische Bewertung der einzelnen Abschnitte des Analysenganges hat ergeben, daß jeder Abschnitt eine neue Fehlerquelle mit sich bringt. Als heikelste Teilvorgänge erwiesen sich die Verbrennung und Spülung, deren gründliche Beherrschung anderseits eine Voraussetzung für die vollständige Automatisierung der ganzen Bestimmung bildet.

Aus diesen Gründen haben wir uns entschlossen, unsere Kenntnisse in dieser Richtung durch einige sinngemäße Versuche zu erweitern.

Die Kinetik der automatischen Schnellverbrennung und Spülung

Bei der Erforschung der möglichen Fehlerquellen bei der Verbrennung und der Anforderungen, denen ein geeigneter Verbrennungskatalysator standhalten muß, ist eine genaue Kenntnis des zeitlichen Verlaufes der Verbrennung und des Spülvorganges nicht zu umgehen.

Diesbezügliche Angaben haben wir durch Ausnutzung des in der Gaschromatographie üblichen Nachweisverfahrens mit Hilfe einer Leitfähigkeitszelle in Verbindung mit einem elektronischen, selbstabgleichenden Schreiber bequem erhalten. Um einigermaßen vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, haben wir die Versuche in folgender Weise standardisiert.

Die früher beschriebene Apparatur[2] wurde in den Betriebszustand gebracht (Co_3O_4 auf Korund rund 700°, Silberwolleschicht rund 550°, Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit 12 ml/min) und mit einem Wasser-

absorptionsröhrchen versehen, das seinerseits mittels einer temperierten Kupferkapillare mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle verbunden wurde. Dann wurde jeweils ein 4,0 ± 0,1 mg Substanz enthaltendes Platinschiffchen in das Verbrennungsrohr so eingeschoben, das es stets 3 cm von der Katalysatorschicht entfernt war. Die Verbrennung der Substanz erfolgte automatisch mit Hilfe einer Heizspirale, deren Bewegung ein durch einen Zeitschalter gesteuerter Elektromotor besorgte[3]. Der Vorschub der Heizspirale wurde so geregelt, daß sie binnen 3 Minuten die Endstellung über dem Platinschiffchen erreichte. Nach Ablauf weiterer 9 Minuten wurde die Heizspirale ausgeschaltet und der Sauerstoffstrom abgestellt.

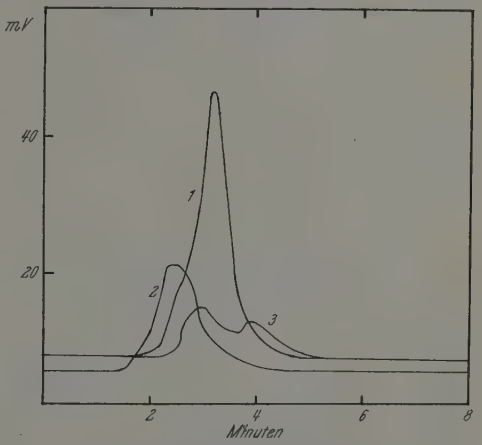


Abb. 1a. Die kontinuierliche Aufzeichnung der CO_2-Konzentration bei Standardverbrennungen
1 Anthrachinon, *2* Saccharose, *3* Triphenylbenzotristriazol

Die bei der Verbrennung einiger typischer Substanzen registrierten Kurven der Zeitabhängigkeit der jeweiligen Kohlensäurekonzentration im Sauerstoffstrom sind in Abb. 1 zusammengestellt.

Die Unterschiede in der Gestalt der einzelnen Kurven beweisen, daß der Verlauf einer Verbrennung grundsätzlich von der Beschaffenheit des zu verbrennenden Stoffes abhängt. Hinterläßt der Stoff beim Anheizen im Sauerstoffstrome keinen oder nur einen sehr geringen schwer bzw. nichtflüchtigen Rückstand, so wird er schon während des Vorschubes des Ofens vollständig verbrannt, das heißt binnen 2 bis 3 Minuten. Dies trifft z. B. bei Saccharose und Anthrachinon zu. Falls während der pyrolytischen Zersetzung schwerflüchtige Produkte entstehen, so wird die zur vollständigen Verbrennung der Probe notwendige Zeitspanne bis auf das zweifache verlängert, und die entsprechenden registrierten Kurven weisen zwei meist klar getrennte Scheitel auf. Daraus muß geschlossen werden, daß die im Laufe einer Schnellverbrennung entstehenden pyrolytischen Produkte keinesfalls gleichmäßig, sondern in einer bzw. mehreren Stoßwellen an den Verbrennungskatalysator gelangen. Diese Beobachtung ist für weitere Überlegungen von großer Bedeutung, denn eine Überschlagsrechnung zeigt, daß in der Umgebung des Scheitels

dieser Stoßwelle Sauerstoffmangel eintreten kann, besonders bei leichtflüchtigen Stoffen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die registrierten Scheitel unsymmetrisch sind, was entweder durch die sich mit der Zeit verringernde Flüchtigkeit der Substanz, durch Adsorptionserscheinungen an der Katalysatoroberfläche oder durch Rückdiffusion aus den Katalysatorporen zu deuten ist.

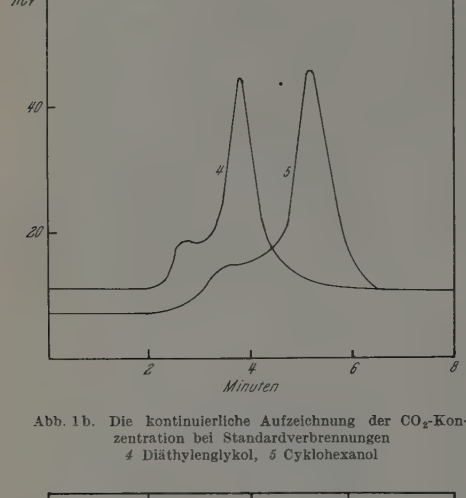


Abb. 1b. Die kontinuierliche Aufzeichnung der CO_2-Konzentration bei Standardverbrennungen
4 Diäthylenglykol, *5* Cyklohexanol

Ebenso interessant ist die Feststellung, daß die Spülung der Verbrennungsprodukte — mindestens in unserer Versuchsanordnung ohne NO_2- und CO_2-Absorptionsapparate — sehr schnell vor sich geht und nicht mehr als 2 Minuten beansprucht, wie man der Abb. 1 entnehmen kann. Um sich von der Realisierbarkeit solcher kurzer Spülzeiten auch bei üblicher Analysenanordnung zu überzeugen, haben wir eine Reihe von Analysen mit Einwaagen von je 4 mg Saccharose in der Weise durchgeführt, daß wir die Gesamtdauer der Analyse verkürzten, so daß schließlich die Vorschubzeit von 1 Minute und die Gesamtdauer der Analyse von 4 Minuten bei einer Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit von 12 ml pro Minute, bzw. von 3 Minuten bei einer Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit von 20 ml/min erreicht wurde (Tabelle 1). Die Genauigkeit der

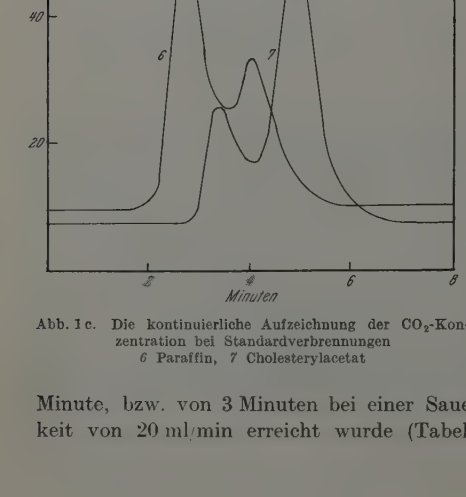


Abb. 1c. Die kontinuierliche Aufzeichnung der CO_2-Konzentration bei Standardverbrennungen
6 Paraffin, *7* Cholesterylacetat

erzielten Analysenresultate ist auch unter diesen drastischen Bedingungen durchaus befriedigend geblieben.

Bei Stoffen, die bei der Verbrennung schwerflüchtige Produkte liefern, wird die Gesamtanalysendauer nicht durch die Spülzeit, sondern durch die zur vollständigen Verflüchtigung und Verbrennung dieser Produkte notwendige Zeit bestimmt, also durch die Breite des zweiten Scheitels. Wir haben deshalb den Einfluß der Einwaagengröße und der Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit im Falle des Cholesterylbenzoates verfolgt.

Tabelle 1

C-H-Bestimmung in Saccharose (42,10% C; 6,48% H). Verbrennung im Quarzrohr, Innendurchmesser 9 mm, Verbrennungskatalysator Co_3O_4 auf Korund (Länge 35 mm, Temperatur 650 bis 700°), Temperatur des Verbrennungsofens 800°. Verbrennungsdauer 1 Minute

Einwaage mg	Gefunden		Δ		Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes ml/min	Ausspülungsdauer min.
	% C	% H	% C	% H		
3,738	42,26	6,72	+ 0,16	+ 0,24	12	9
4,200	42,00	6,30	— 0,10	— 0,18	12	9
3,321	42,63	7,03	+ 0,53	+ 0,55	12	8
4,379	42,59	6,52	+ 0,49	+ 0,04	12	8
3,127	42,39	6,56	+ 0,29	+ 0,08	12	7
4,141	42,40	6,44	+ 0,30	— 0,04	12	7
4,016	42,12	6,49	+ 0,02	+ 0,01	12	5
3,127	42,18	6,38	+ 0,08	— 0,10	12	5
3,995	41,76	6,38	— 0,34	— 0,10	12	4
3,649	42,18	6,56	+ 0,08	+ 0,08	12	3
4,108	42,37	6,47	+ 0,27	— 0,01	12	3
3,788	42,73	6,46	+ 0,63	— 0,02	15	3
3,774	42,18	6,51	+ 0,08	+ 0,03	20	2

Die registrierten Kurven sind in Abb. 2 zusammengestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß das Ende der Spülung schon bei einer Einwaage von 5 mg der 10-Minuten-Grenze nahe kommt, die wir früher[2] als allgemein zuverlässig angegeben haben. Wenn man erwägt, daß der Durchgang der Gase nach den oben angeführten Erfahrungen bei der üblichen Analysenanordnung um rund 1 Minute verlängert wird, und daß sich die Kohlensäurekonzentration dem Wert Null asymptotisch nähert, sind die in einer früheren Arbeit[2] statistisch festgestellten Minusfehler der Kohlenstoffwerte bei Cholesterylbenzoatanalysen verständlich. Bei einem universell anwendbaren Analysengang ist es daher angebracht, die Spülung erst in der 12. Minute zu beenden.

Die Spülzeit ist nach unseren Versuchen der Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional, was bedeutet, daß bei derselben Versuchsanordnung, Arbeitsweise und der gleichen Einwaage eines be-

stimmten Stoffes das zur Durchführung der Analyse benötigte Sauerstoffvolumen bei verschiedenen Sauerstoffströmungsgeschwindigkeiten konstant bleibt. Dieses Volumen haben wir z. B. bei Cholesterylbenzoat zu 114 ml gefunden.

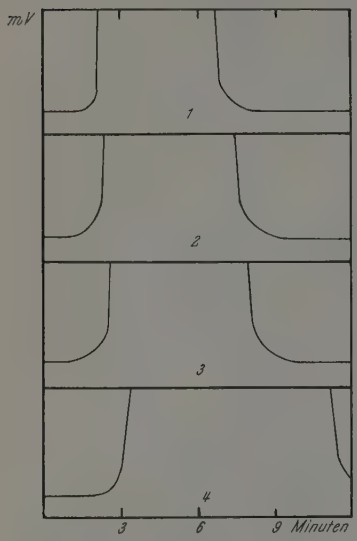


Abb. 2. Die Aufzeichnung der CO_2-Konzentration beim Ausspülen der Apparatur. Verbrannt mg Chloresterylacetat *1* 3 mg, *2* 5 mg, *3* 7 mg, *4* 5 mg. Dauer der Verbrennung 3 Min., Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes, Versuch Nr. *1*, *2* und *3* 12 ml/min, Versuch Nr. *4* 8 ml/min

Auf Grund dieser Beobachtung kann angenommen werden, daß die jeweilige Probe bzw. ihre Zersetzungsprodukte einen konstanten, der Temperatur der Heizspirale proportionalen Dampfdruck besitzen, so daß die Geschwindigkeit ihrer Vergasung der des Sauerstoffstromes proportional ist. Der Sauerstoffstrom nimmt also beim Vorbeiziehen an der Probe ihren gesättigten Dampf mit.

Man kann aber die Analysendauer schwerflüchtiger Substanzen ohne Steigerung der Verbrennungstemperatur oder der Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes durch Bestreuen der im Platinschiffchen eingewogenen Substanz mit Co_3O_4-Pulver bedeutend verkürzen. Auf diese Art haben wir z. B. bei Analysen der Terephthalsäure genaue Resultate unter folgenden Arbeitsbedingungen erhalten: Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit 12 ml/min, Heizspiralevorschub 1 Minute, Gesamtdauer der Analyse 5 Minuten. Man kann mit dieser Technik auch explosionsfähige Substanzen wie z. B. Pikrate bequem verbrennen (Tabelle 2).

Tabelle 2

Schnellstverbrennung organischer Stoffe. Verbrennungskatalysator Co_3O_4 auf Korund (35 mm Schicht bei 650 bis 700°). Verbrennungsdauer 1 Minute, Ausspülung 4 Minuten, Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit 12 ml/min Substanz auf dem Schiffchen wurde mit zirka 50 mg Co_3O_4 bestreut

Substanz	Einwaage mg	Gefunden		Berechnet	
		% C	% H	% C	% H
Saccharose	4,138	42,00	7,01	42,10	6,84
Terephthalsäure	3,965	57,83	3,82	57,83	3,64
Benzoesäure	3,572	69,01	5,02	68,84	4,95
Piperidinpikrat	4,563	42,10	4,60	42,04	4,49

Die aus der Kinetik der Verbrennung hervorgehenden Anforderungen an den Verbrennungskatalysator

Zum Unterschied von der üblichen, langsamen Verbrennungsweise, bei der durch vorsichtiges Anheizen der Probe für möglichst niedrige und gleichmäßige Konzentration der Zersetzungsprodukte in der Gasphase gesorgt werden muß, ist das Auftreten sauerstoffarmer Stoßwellen für eine Schnellverbrennung charakteristisch. Wegen der laminaren Strömung im Verbrennungsrohr kann während der Stoßwelle keine vollständige Durchmischung des Sauerstoffes und der pyrolytischen Produkte stattfinden, wodurch die Wahrscheinlichkeit erhöht wird, daß sauerstofffreie Bezirke in dem Gasstrom vorkommen. Unter diesen Umständen ist eine quantitative Verbrennung der pyrolytischen Dämpfe in der benutzten kurzen Katalysatorschicht nur dann möglich, wenn der Katalysator bei der Arbeitstemperatur eine genügend hohe und sich mäßig schnell einstellende Sauerstofftension besitzt. Ein für den Dauerbetrieb geeigneter Katalysator muß außerdem wiederholte reduzierende Stoßwellen im Sauerstoffstrome vertragen, Reduktion und Oxydation seiner Oberfläche müssen also reversibel verlaufen. Wir haben uns deshalb entschlossen, die Leistungsfähigkeit einiger bisher vorgeschlagener Katalysatoren bei wiederholter stoßmäßiger Überleitung der zu verbrennenden Dämpfe vergleichend zu überprüfen.

Herstellung von Katalysatoren

Das von uns verwendete Kupfer(II)-oxyd war ein käufliches Präparat.

Kobalt(II, III)-oxyd wurde einerseits durch Glühen von Kobalt(II)-nitrat bei 500°, anderseits durch thermische Zersetzung von Kobalt(II)-oxalat bei 500° hergestellt.

Kobalt(II, III)-oxyd auf Korund (siehe [2]).

Mangan(IV)-oxyd wurde durch Vermischen der Lösungen von Mangan(II)-sulfat und Kaliumpermanganat gefällt, gewaschen, 24 Stunden bei 150° getrocknet und auf 300° erhitzt.

Cer(IV)-oxyd wurde durch Glühen von Cer(IV)-sulfat bei 500 bis 600° hergestellt.

Chrom(III)-oxyd wurde durch Erhitzen von analytisch reinem Ammoniumdichromat bis zur Zersetzungstemperatur, Auswaschen des Zersetzungsproduktes mit heißem Wasser und Glühen bei 550 bis 600° hergestellt.

Dotierte Nickel(II)-oxydpräparate. Defektleiter (p-Typ) wurde so zubereitet, daß 3 Mol-% Lithiumcarbonat mit Nickel(II)-nitrat nach gründlichem Durchmischen 2 Stunden bei 600° geglüht wurden. Elektronenleiter (n-Typ) wurde durch Vermischen von Nickel(II)-oxyd mit 3 Mol-% Chrom(III)-hydroxyd und zweistündiges Glühen bei 600°

bereitet. Die ausgeglühten Produkte wurden in beiden Fällen fein zerrieben, zu Tabletten gepreßt und 4 Stunden bei 1000° geglüht.

Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat wurde nach *Körbl*[4] durch langsame Zersetzung von Silberpermanganat bei 90° hergestellt. Dieses Präparat ist röntgenographisch amorph. Zum Vergleich haben wir einen Teil des Zersetzungsproduktes zu Tabletten gepreßt und 20 Stunden bei 500° im Sauerstoffstrom geglüht. Dieses Präparat wurde röntgenographisch als ein Gemisch von MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4 und einer unbekannten Phase identifiziert.

Zersetzungsprodukt von Silberdichromat (siehe [5]).

Kupfer(II)-Eisen(III)-oxyd ($CuFe_2O_4$). Äquimolare Mengen von Kupfer(II)-oxyd und Eisen(III)-oxyd wurden gemeinsam feinst zerrieben, zu Tabletten gepreßt, und in einem Quarztiegel 12 Stunden bei 1100° geglüht. Röntgenographisch wurde dieses Produkt als tetragonale Modifikation von $CuFe_2O_4$ identifiziert.

Kupfer(II)-Kobalt(III)-oxyd ($CuCo_2O_4$) wurde in gleicher Weise aus dem Gemisch der beiden Nitrate hergestellt.

Kupfer(II)-Chrom(III)-oxyd ($CuCr_2O_4$) wurde in gleicher Weise aus dem Gemisch der beiden Oxyde bereitet.

Die bei den Versuchen benutzten mechanischen Gemische von Kupfer(II)-oxyd und Kobalt(II, III)-oxyd bzw. Eisen(III)-oxyd wurden durch Vermischen äquimolarer Mengen feinst zerriebener Präparate dieser Oxyde zubereitet.

Die hergestellten Katalysatorpräparate wurden vor dem Gebrauch gesiebt und für die Versuche die Korngröße 0,3 bis 0,7 mm verwendet. Falls die Katalysatoren als feine Pulver vorlagen, wurden sie nach Befeuchten zu Tabletten gepreßt, durch milden Druck zermahlen und auf die oben angeführte Korngröße gesiebt.

Die Wahl zweckmäßiger Vergleichsbedingungen

Wir beabsichtigten, die Unterschiede unter den besten Verbrennungskatalysatoren hervorzuheben. Dementsprechend haben wir die Vergleichsbedingungen möglichst streng gewählt und darauf geachtet, daß sie den wahren Arbeitsbedingungen nahekamen.

Als Testsubstanz haben wir Methan seiner Wärmebeständigkeit, chemischen Trägheit und seiner besonders schwierigen Verbrennbarkeit wegen gewählt. Die Anwendung anderer Substanzen an Stelle von Kohlenwasserstoffen scheint uns weniger zweckmäßig, da z. B. Essigsäure[6], wenn sie auch oxydationsbeständig ist, an einigen Katalysatoren chemischen Umwandlungen zu leicht oxydierbaren Stoffen unterliegt und dadurch eine erhöhte Leistungsfähigkeit dieser Katalysatoren auch bei der zerstörenden Oxydation vortäuschen kann. Kohlenmonoxyd, das oftmals beim Studium der milderen Oxydationskatalysatoren benutzt

wurde, ist für unsere Zwecke vollständig ungeeignet, weil es sich bei niedrigen Temperaturen schon mit chemisorbiertem Sauerstoff direkt vereinigt und bei Temperaturen über 300° durch jeden Verbrennungskatalysator sehr leicht oxydiert wird.

Um die Stoßwellen nachzuahmen, haben wir jeweils 5 ml Methan in das Verbrennungsrohr mit Hilfe einer Injektionsspritze binnen 45 Sekunden gleichmäßig eingeleitet (Abb. 3).

Die Katalysatorschicht wurde sehr kurz gewählt. Wir haben immer eine 10 mm lange Schicht des Katalysators der Korngröße 0,3 bis 0,7 mm

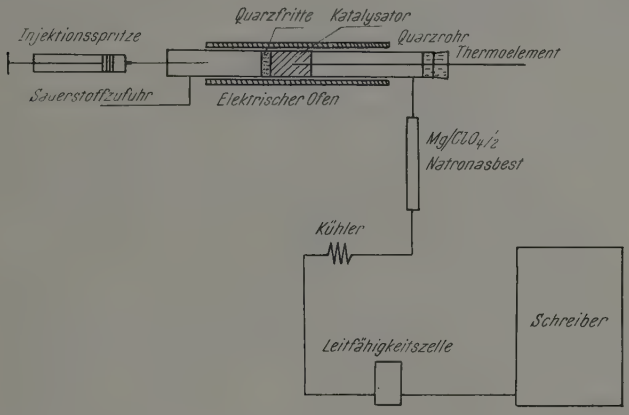


Abb. 3. Die Vorrichtung zur Feststellung der Aktivität der Verbrennungskatalysatoren

benutzt, die in ein Quarzrohr vom inneren Durchmesser 9 mm zwischen eine Fritte und einen Asbestpropfen eingebracht wurde. Der Katalysator wurde durch einen elektrischen Ofen geheizt und seine Temperatur durch ein in die Schicht eingeführtes Thermoelement gemessen.

Als untere Grenze des benutzten Temperaturbereiches wurde aus praktischen Gründen 300° gewählt, die obere Grenze von 800° ist durch das explosionsartige Einsetzen der Homogenverbrennung des Methans gegeben.

Die Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit wurde auf 14 ml/min erhöht.

Die Abgase wurden in den üblichen Absorptionsapparaten von Wasser und Kohlensäure befreit und durch eine temperierte Kupferkapillare zu der Wärmeleitfähigkeitszelle geführt, die mit einem elektronischen Kompensationsschreiber verbunden war. Die in den Abgasen enthaltene unverbrannte Methanmenge wurde durch den Vergleich mit der Fläche der beim Durchgang von 5 ml Methan durch das kalte Ver-

brennungsrohr ermittelten Kurve bestimmt. Die Reproduzierbarkeit der Resultate einzelner Versuche war besser als 5% absolut.

Durch besondere Versuche haben wir uns davon überzeugt, daß als Verbrennungsprodukte ausschließlich Wasser und Kohlensäure erscheinen, was mit den Literaturangaben[7] übereinstimmt. Nur bei Verbrennungsversuchen mit Platinkontakt haben wir im Bereiche höherer Temperaturen die Anwesenheit größerer Mengen Kohlenmonoxyd durch ein mit Palladiumchlorid gefülltes Prüfröhrchen festgestellt. Diese Beobachtung zeigt, daß es uns gelungen ist, die sauerstoffarmen Stoßwellen nachzuahmen, weil CO bei diesen Temperaturen nur durch Einstellung des Gleichgewichtes mit CO_2 in Abwesenheit größerer Mengen Sauerstoff entstanden sein kann.

Die Ergebnisse des Vergleiches verschiedener Verbrennungskatalysatoren

Die Resultate des oben beschriebenen Verfahrens sind in den Abb. 4 bis 7 graphisch dargestellt. Danach kann man die benutzten Katalysatoren in erster Näherung in zwei Gruppen ordnen. In der ersten Gruppe, die

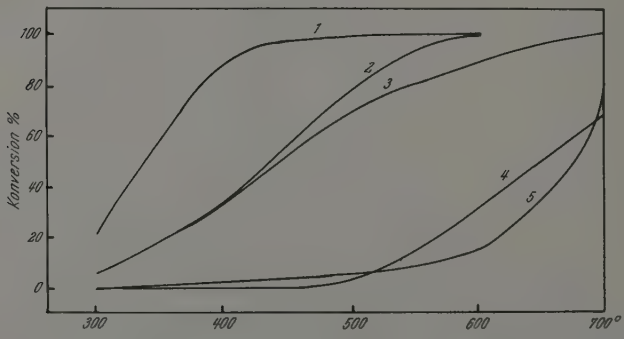


Abb. 4. Die Verbrennung von Methan in Stoßwellen an verschiedenen Katalysatoren *1* Co_3O_4 aus Oxalat, *2* MnO_2, *3* MnO_2 + Ag(90°), *4* MnO_2 + Ag(500°), *5* CuO

die für eine Schnellverbrennung geeigneten Katalysatoren umfaßt, erscheinen neben Co_3O_4 auch Cr_2O_3, NiO, MnO_2 und das Zersetzungsprodukt von $AgMnO_4$. Die zweite Gruppe enthält die Katalysatoren CuO, Pt, CeO_2, $Ag_2Cr_2O_7$ und Spinelle. Diese Katalysatoren sind für eine Schnellverbrennung ungeeignet. Einen Übergang zwischen diesen beiden Gruppen bilden die Mischkatalysatoren wie CuO + Fe_2O_3 und CuO + Co_3O_4.

Den Einfluß der Alterung der erstklassigen Katalysatoren beim Dauerbetrieb haben wir durch folgende Versuche festgestellt. Die 20 Stunden

ausgeglühten Tabletten aus Co_3O_4 bzw. Zersetzungsprodukt wurden grob zerdrückt und durch ein Sieb der Maschenweite 0,5 mm gesiebt. Der durchgefallene Anteil wurde in ein Quarzröhrchen mit innerem

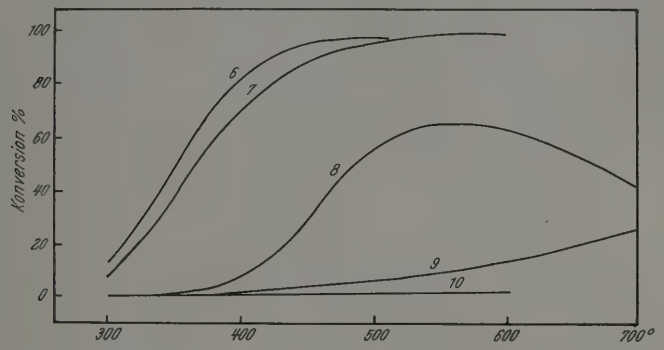


Abb. 5. Die Verbrennung von Methan in Stoßwellen an verschiedenen Katalysatoren
6 Cr_2O_3, *7* NiO, *8* Pt auf Korund, *9* CeO_2, *10* $Ag_2Cr_2O_7$

Durchmesser 2 mm so eingeschüttet, daß der Katalysator eine 10 bzw. 20 mm lange Schicht bildete, die durch zwei Quarzstäbchen abgegrenzt wurde. Das Röhrchen wurde in einen elektrischen Ofen eingelegt, dessen

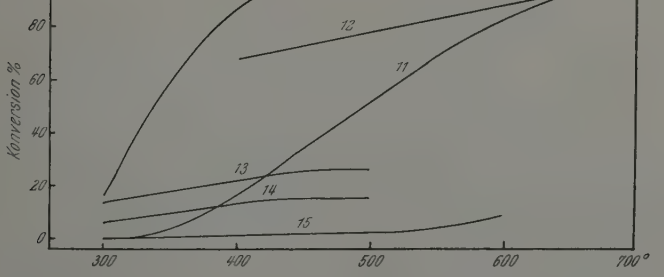


Abb. 6. Die Verbrennung von Methan in Stoßwellen an verschiedenen Katalysatoren
1 Co_3O_4 aus Oxalat, *11* CuO + Fe_2O_3, *12* CuO + C_2O_4, *13* $CuCr_2O_4$, *14* $CuCo_2O_4$, *15* $CuFe_2O_4$

Temperatur durch Thermoelemente kontrolliert wurde. Bei verschiedenen Ofentemperaturen wurde in das Röhrchen ein Gemisch von 8,3 Vol.-% Methan und 91,7 Vol.-% Sauerstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit

von 15 ml/min eingeleitet. Die Abgase wurden wie oben beschrieben verarbeitet und die Menge unverbrannten Methans registriert. Zum Vergleich wurden in dieser Versuchsanordnung auch ungeglühte Präparate von MnO_2 und NiO geprüft. Die Resultate sind in Abb. 8 eingezeichnet. Auffallend groß ist der Aktivitätsabfall des Zersetzungsproduktes von $AgMnO_4$, der durch die auch röntgenographisch festgestellte Änderung der Zusammensetzung dieses Präparates beim Dauerbetrieb hervorgerufen sein muß; im übrigen blieben die Aktivitätsverhältnisse von NiO, MnO_2 und Co_3O_4 praktisch unverändert gegenüber der ersten Versuchsreihe.

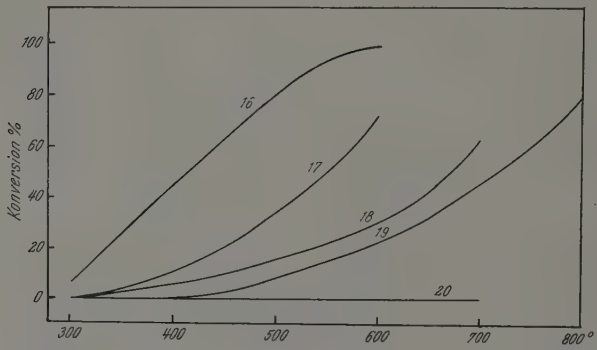


Abb. 7. Die Verbrennung von Methan in Stoßwellen an verschiedenen Katalysatoren *16* Co_3O_4 in $N_2 + O_2$ 1:3, *17* Co_3O_4 in $N_2 + O_2$ 1:1, *18* Co_3O_4 in N_2, *19* CuO in $N_2 + O_2$ 1:3, *20* CuO in N_2

Bei Wiederholung der Versuche haben wir beobachtet, daß verschiedene NiO-Präparate große Aktivitätsunterschiede zeigen. NiO ist bekanntlich ein Halbleiter, dessen Leitungstyp von den Beimischungen abhängt. Aus diesem Grunde haben wir die Aktivität eines möglichst reinen, aus Nickelnitrat p. a. hergestellten Nickeloxydpräparates mit den Aktivitäten der defekt- bzw. überschußleitenden Nickeloxydpräparate verglichen. In einen elektrischen Ofen wurden nebeneinander zwei Quarzröhrchen mit innerem Durchmesser 2 mm eingelegt, die jeweils mit einer 10-mm-Schicht der zu untersuchenden Präparate gefüllt waren. Dann wurde in die Röhrchen bei 500° abwechselnd ein Gemisch von 9,1 Vol.-% Methan und 90,9 Vol.-% Sauerstoff mit der Strömungsgeschwindigkeit von 15 ml/min eingeleitet und wurden die Verbrennungsgase analysiert. Es ergab sich, daß unter diesen Bedingungen an dem defektleitenden Nickeloxydpräparat um 17% mehr Methan verbrennt, als an dem reinen Präparat, während bei dem überschußleitenden Präparat die verbrannte Methanmenge um 13% gesunken war. Ähnliche Ver-

minderung der Aktivität zeigte nach unseren Versuchen auch MnO_2, dem Silber beigemischt wurde, wie z. B. in dem Zersetzungsprodukt des Silberpermanganats. Um diese interessante Beobachtung zu bestätigen, haben wir einige Versuche durchgeführt, um auch die in der Literatur[8]

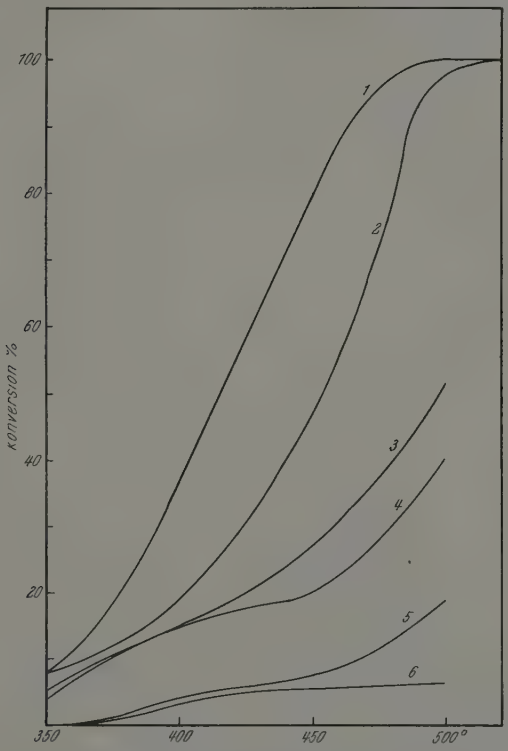


Abb. 8. Die Verbrennung eines Gemisches von Methan und Sauerstoff (8,3 Vol.-% CH_4, 91,7 Vol.-% O_2) an verschiedenen Katalysatoren
1 NiO 20-mm-Schicht, *2* Co_3O_4 20-mm-Schicht, *3* Co_3O_4 10-mm-Schicht, *4* MnO_2 10-mm-Schicht, *5* Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat 10-mm-Schicht, *6* Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat 10-mm-Schicht

umstrittene Frage der irreversiblen Reduktion des MnO_2 bei der Verbrennung zu überprüfen. Zu diesem Zwecke haben wir mit derselben Füllung des MnO_2 zehn Analysen einiger schwerverbrennbarer Stoffe in der üblichen Weise[2] durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, daß wir als Verbrennungskatalysator eine 10-mm-Schicht von MnO_2 benutzten, die auf 300° erhitzt wurde. Diese Analysenreihe haben wir in derselben

Anordnung unter gleichen Bedingungen mit einer Schicht des Zersetzungsproduktes des Silberpermanganats wiederholt. Die in der Tabelle 3 angeführten Resultate dieser Analysen stehen in Einklang mit den Ergebnissen der früheren Versuche, wonach die Aktivität des Zersetzungsproduktes im Vergleich mit reinem MnO_2 etwas erniedrigt ist. Dieselben Resultate beweisen außerdem, daß MnO_2 bei Temperaturen bis 300° als verläßlich reversibel arbeitender Verbrennungskatalysator anzusehen ist.

Tabelle 3. C-H-Bestimmung unter Verwendung von MnO_2 und des Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat als Verbrennungskatalysatoren

Substanz	Katalysator	Temperatur °C	Berechnet		Gefunden	
			% C	% H	% C	% H
Naphthalin	MnO_2	300	93,71	6,29	93,98	6,51
	$MnO_2 + Ag_2O$	400	93,71	6,29	93,32	6,20
Isooktan	MnO_2	300	84,12	15,88	83,80	15,71
	$MnO_2 + Ag_2O$	300	84,12	15,88	82,70	14,11
					81,27	15,20
Xylol	MnO_2	300	90,50	9,50	90,15	9,54
	$MnO_2 + Ag_2O$	300	90,50	9,50	89,32	8,79

Die sehr wichtige Reversibilität der Reaktion $2\,Co_3O_4 \rightleftharpoons 6\,CoO + O_2$ haben wir röntgenographisch verfolgt. Nach den Pulveraufnahmen enthalten die frisch zubereiteten Co_3O_4-Präparate immer etwas CoO, dessen Menge von dem Ursprung des Präparates abhängt. In dem aus Kobaltnitrat hergestellten Präparat haben wir rund 5% CoO gefunden, während in dem aus Kobaltoxalat hergestellten Präparat rund 20% enthalten sind. Nach 20stündigem Glühen bei 600° im Sauerstoffstrom haben sich beide Präparate in reines Co_3O_4 verwandelt. Sogar die Hochtemperaturform des CoO, die durch 10stündiges Glühen des zu Tabletten gepreßten Co_3O_4 bei 1100° gewonnen und durch eine Pulveraufnahme identifiziert wurde, wandelte sich nach 20 Stunden bei 600° im Sauerstoffstrom mindestens zu 50% in Co_3O_4 zurück. Unter den während einer normalen Analyse vorkommenden Bedingungen können wir also auch bei großen Temperaturschwankungen für die Reversibilität der Oxydationsvorgänge an der Co_3O_4-Oberfläche haften.

Bei Auswertung aller durchgeführten Versuche kommen wir zu dem Schluß, daß Co_3O_4 die verschärfte Prüfung unter den gewählten Bedingungen, die die Verhältnisse einer stoßartigen Verbrennung nachahmen, am besten bestanden hat. Die in der Praxis wohlbekannte Überlegenheit dieses Oxyds gegenüber anderen, sonst auch ausgezeichneten Verbrennungskatalysatoren beruht nicht nur auf seiner großen Oxydations-

fähigkeit, sondern auch auf seiner chemischen Beständigkeit und dem weiten Arbeitstemperaturbereich (zum Unterschiede von MnO_2 und $MnO_2 + Ag_2O$), auf seiner vollständigen Halogen-, Schwefel- und Phosphorsäurefestigkeit (zum Unterschiede von Cr_2O_3 und $MnO_2 + Ag_2O$), und seiner guten Widerstandsfähigkeit gegen Alterung, die durch seine genügend hohe Aktivität auch im Falle eines kristallinen, nichtporösen Präparates bedingt ist. Zuletzt müssen wir noch hinzufügen, daß unsere, ebenso wie alle anderen, durch Verfolgung der umgesetzten Stoffmenge erhaltenen Ergebnisse zugunsten der besseren Katalysatoren verschoben sind. Durch die bei der Verbrennung des Methans entwickelte Wärme wird nämlich die Temperatur der Katalysatorschicht und der Abgase

Tabelle 4. Temperaturerhöhung bei der Verbrennung von Methan in Stoßwellen auf verschiedenen Katalysatoren

Katalysator	Temperatur der Katalysatorenschicht in °C		
	400	500	600
	Temperaturerhöhung in °C		
Co_3O_4	17	25	30
Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat	18	20	20
$CuFe_2O_4$	5	5	10
$CuO + Fe_2O_3$	9	8	9
$CuO + Co_3O_4$	12	15	*
$Co_3O_4 + MnO_2$	20	25	20
$Ag_2Cr_2O_7$	5	6	*
Pt (Korund)	*	12	15

* Temperaturerhöhung wurde nicht bestimmt.

erhöht, so daß der nach der Oxydation übrig gebliebene Methangehalt in Wirklichkeit einer höheren als der eingestellten Ofentemperatur entspricht. Die in der Tabelle 4 angeführten Werte beweisen den Zusammenhang zwischen der verbrannten Methanmenge und der relativen Temperaturerhöhung der Katalysatorschicht. Die tatsächliche Temperaturerhöhung des Katalysators während der Verbrennungsperiode muß bedeutend größer sein, als das nur einige Millimeter in die Katalysatorschicht hineinragende und durch Wärmeableitung nach außen stark gekühlte Thermoelement gezeigt hat. Durch eine Überschlagsrechnung kann man sich überzeugen, das die rund 20 bis 50, bei der Verbrennung einer Mikroeinwaage entwickelten Kalorien genügen, um die Temperatur der 2 g wiegenden Katalysatorschicht um wenigstens 100° zu erhöhen.

Diskussion der für eine Schnellstmethode notwendigen Arbeitsbedingungen

Die im Laufe unserer systematischen Versuche erwiesene Möglichkeit des Überganges von der Schnell- zur Schnellstverbrennung bei der

Mikroelementaranalyse, die sowohl eine bedeutende Zeitersparnis, als auch eine denkbar einfache Automatisierung dieses bisher schwierigsten Arbeitsabschnittes des ganzen Analysenganges mit sich brächte, ist so verlockend, daß es uns völlig angemessen scheint, die für eine ganz verläßliche Durchführung dieser Schnellstverbrennung notwendigen Arbeitsbedingungen einer ausführlichen Diskussion zu unterziehen, die experimentell durch unsere und die Ergebnisse von *Kainz*[9] und theoretisch durch die Arbeiten von *Wagner*[10] und *Wicke*[11] zu belegen sein wird.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir auch die eindeutigen Kriterien für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit einzelner Katalysatoren feststellen, die einen zweckmäßigeren Vergleich gestatten würden, als es unter beliebig gewählten Bedingungen durch Verfolgung der relativen Menge des jeweils unverbrannten Stoffes allein angestellte Versuche erlauben.

Die Durchführung der Schnellstverbrennung setzt voraus, daß die Verbrennung der Einwaage einer beliebigen Substanz und die Ausspülung der Verbrennungsprodukte quantitativ in möglichst kurzer Zeit, z. B. innerhalb 3 bis 4 Minuten, vollendet wird. Eine so schnelle Verbrennung schließt die Verwendung eines leeren Rohres aus und erzwingt die Anwendung eines geeigneten Verbrennungskatalysators, der im Stande ist, auch die temperaturbeständigen pyrolytischen Produkte, wie Methan und kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe auch unter Sauerstoffmangel bei einer niedrigeren Temperatur, als ihrer thermischen Zersetzung und Selbstentzündung entspricht, vollständig in Kohlensäure und Wasser umzusetzen.

Entsprechend schnelle und quantitative Ausspülung der Verbrennungsprodukte aus der Katalysatorschicht kann nur in dem Falle erzielt werden, wenn den zu verbrennenden Dämpfen keine Möglichkeit gegeben wird, während der Verbrennung in das Innere des Katalysators hineinzudiffundieren. Wenn wir also von dem Problem der Schnellstvergasung der Probe absehen, das nach der im ersten Teile dieser Arbeit durchgeführten Diskussion auch bei unflüchtigen und explosiven Stoffen durch Bestreuen mit Kobaltoxyd gelöst werden kann, steht noch die optimale Wahl des Katalysators, seiner Beschaffenheit und der Arbeitsbedingungen für Verbrennung und Spülung offen.

Die notwendigen Eigenschaften und die Wahl der Schnellstverbrennungskatalysatoren

Die oben erwähnte Verbrennung der pyrolytischen Produkte unter ihrer Zersetzungs- und Selbstentzüdungstemperatur kann bekanntlich durch die Einwirkung atomaren Sauerstoffs erfolgen.

Ein Verbrennungskatalysator muß deshalb die Eigenschaft besitzen, an und über seiner Oberfläche eine gewisse Konzentration an Sauerstoffatomen zu erzeugen. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen.

Einerseits kann der Katalysator den Sauerstoff aus dem Gasraum lösen und zu Atomen spalten, was bei Platin und anderen Edelmetallen der Fall ist. Anderseits kann der Katalysator die Sauerstoffmoleküle aus dem Gasraum chemisorbieren und die Aktivierungsenergie ihrer Spaltung erniedrigen, was bei Nickeloxyd und anderen Halbleiterkatalysatoren zutrifft.

Dieser Mechanismus steht im Einklang sowohl mit unserer Beobachtung, daß Nickeloxyd im Sauerstoffstrom zu den aktivsten Katalysatoren gehört und daß seine Aktivität beim p-Typ ansteigt, als auch mit der Feststellung von *Kainz*[12], daß Nickeloxyd im Kohlensäurestrome eine kleine, seiner Zersetzungstemperatur entsprechende Aktivität besitzt. Aus der Theorie der Halbleiterkatalyse ist nämlich bekannt, daß die Defektleiter Moleküle mit freien Elektronenpaaren bzw. ungepaarten Elektronen (was gerade die paramagnetischen Sauerstoffmoleküle betrifft) bedeutend mehr und besser chemisorbieren als ein Überschußleiter. Die kleine Aktivität im Kohlensäurestrom und deren Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck des Nickeloxyds beweist, daß die Sauerstoffatome an der Nickeloxydoberfläche von den chemisorbierten Sauerstoffmolekülen herrühren.

Am häufigsten ist der Fall, daß der Katalysator die Sauerstoffatome in der Nähe seiner Phasenumwandlungstemperatur freigibt, die der Zersetzung eines reinen Oxyds oder einer heterogenen Reaktion eines Oxyds mit einer geeigneten Beimischung* entspricht. Aus der Menge der in dieser Hinsicht in Betracht kommenden Stoffe sind natürlich nur diejenigen als verläßliche Verbrennungskatalysatoren für den Dauerbetrieb geeignet, deren Fähigkeit, Sauerstoffatome zu erzeugen, mit der Zeit nicht abnimmt. Das heißt, daß die Sauerstoffatome erzeugende Umsetzung vollständig reversibel sein muß.

Daher können alle Peroxyde, labile Oxyde der höchsten Wertigkeitsstufe einiger Elemente, sowie reaktive Mischungen, die entweder in wenig aktive Reaktionsprodukte (z. B. Spinelle) übergehen oder darüber hinaus durch Halogene, Schwefel oder Phosphorsäure vergiftet werden (wie z. B. die Oxyde mit feinverteiltem Silber und Silberoxyd), außer Betracht bleiben.

Ebenso wenig interessant sind die Edelmetalle, die — abgesehen von ihrer geringeren Aktivität — bei vorübergehendem Sauerstoffmangel die Bildung größerer Mengen Kohlenmonoxyd in den Verbrennungsgasen verursachen.

Nach diesen Ausführungen kommen als geeignete und dauerhafte Schnellstverbrennungskatalysatoren nur reine Oxyde in Frage, die als solche oder auf einem inaktiven Träger benutzt werden.

* Siehe *Rienäcker*[13] und unseren Diskussionsbeitrag bei der 3. Arbeitskonferenz der analytischen Chemie in Prag, September 1959.

Die Wahl der optimalen Arbeitsbedingungen für eine Schnellstverbrennung

Bei einem gegebenen Katalysator kann man die Verbrennungsgeschwindigkeit im allgemeinen auf folgende Weise erhöhen:

1. durch Steigerung der Sauerstoffkonzentration bzw. der Konzentration der zu verbrennenden Dämpfe in der Katalysatorschicht und

2. durch Steigerung der Geschwindigkeitskonstante der Verbrennungsreaktion.

Die Steigerung der Sauerstoffkonzentration, bezogen auf das Volumen der Katalysatorschicht, kann einerseits durch erhöhte Temperatur, anderseits durch Vervielfachung der Katalysatoroberfläche und seiner Porosität erzielt werden. Die Erhöhung der Konzentration der zu verbrennenden Dämpfe wird durch den steileren Anstieg der Vergasungstemperatur der Probe erreicht, was zu einer schmäleren Stoßwelle der Dämpfe führt, soweit es sich nicht um nichtflüchtige oder explosive Verbindungen handelt, die auf andere Weise behandelt werden müssen. Eine vorübergehende Erhöhung der Konzentration der zu verbrennenden Dämpfe kann auch durch Verlängerung der Verweilzeit der Dämpfe in der Katalysatorschicht erzielt werden, sei es durch Verlängerung der Katalysatorschicht oder durch Verminderung der Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit, was aber vom Standpunkt der Schnellverbrennung weniger zweckmäßig erscheint.

Die Geschwindigkeitskonstante der Verbrennungsreaktion wächst gesetzmäßig mit steigender Temperatur. Den Einfluß dieser wichtigsten Parameter, und zwar der Temperatur, der Katalysatoroberfläche und der Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit kann man nach Arbeiten von *Wicke*[11] qualitativ und quantitativ erfassen.

Bei der Beurteilung der Arbeitsbedingungen der Katalysatoren sind drei verschiedene Temperaturgebiete zu unterscheiden. Im Tieftemperaturgebiet, wo die Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit abzulaufen beginnt, ist die Konzentration der zu verbrennenden Dämpfe im Sauerstoffstrom und im porösen Inneren des Katalysators praktisch dieselbe. Unter diesen Umständen kann also die ganze innere Oberfläche zum chemischen Umsatz ausgenutzt werden.

Im Gebiete mittlerer Temperatur beginnt mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit die Konzentration der Ausgangsstoffe in dem porösen Katalysatorgefüge zu sinken und der Nutzungsgrad η der inneren Katalysatoroberfläche wird kleiner als 1. Die effektive Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $k_{\text{eff.}} = k_0 \cdot \eta$ wächst mit steigender Temperatur langsamer an, als in dem Tieftemperaturgebiet.

Im Hochtemperaturgebiet verläuft die Verbrennungsreaktion so schnell, daß die Dämpfe an der Katalysatoroberfläche praktisch augenblicklich umgesetzt werden und in der hydrodynamischen Grenzschicht

vor der äußeren Oberfläche der Körner werden Konzentrationsgefälle der Ausgangsstoffe ausgebildet. Die Diffusion der Dämpfe durch diese Grenzschichten wird der begrenzende Faktor der Reaktionsgeschwindigkeit, der Nutzungsgrad sinkt auf verschwindend kleine Werte und die effektive Geschwindigkeitskonstante wird unabhängig von der Temperatur.

Unter Zusammenwirken der geschilderten Gesetzmäßigkeiten nimmt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur die Form einer S-Kurve an, wie sie von *Kainz*[9] und uns beobachtet wurden.

Das Absinken des Nutzungsgrades der wahren Oberfläche mit steigender Temperatur ist auch die Ursache der von *Kainz*[9] beobachteten Abweichungen der Abhängigkeit zwischen Verbrennungsgeschwindigkeit und Korngröße von der Reihe 2^n.

Für unsere Zwecke ergeben sich aus den Arbeiten von *Wicke*[11] folgende wichtige Schlüsse. Erstens, daß die effektive Geschwindigkeitskonstante bei porösen Katalysatoren trotz starker Verminderung des Nutzungsgrades bei höheren Temperaturen bedeutend größer bleibt als bei einem grobkörnigen Präparat bei derselben Temperatur. Zweitens, daß die effektive Geschwindigkeitskonstante bei einer bestimmten Temperatur ihren Höchstwert erreicht, so daß weitere Temperatursteigerung keinen Sinn mehr hat.

Von dem Standpunkt der Schnellstverbrennung allein können wir also für einen bestimmten Katalysator durch möglichst schnelle Verdampfung der Probe, möglichst große Oberfläche des Präparates und durch eine dem Anfang des Hochtemperaturgebietes entsprechende Temperatur die optimalen Arbeitsbedingungen sicherstellen.

Durch den so erreichten Höchstwert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und durch die übliche Größe der Mikroeinwaage wird die Reaktionszeit t bestimmt, die mit der Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit u und der Länge der Katalysatorschicht l durch die einfache Beziehung $t = \frac{l}{u}$ zusammenhängt.

Wir dürfen deshalb einen minimalen Wert dieses Bruches bei der Wahl der Strömungsgeschwindigkeit und der Schichtlänge nicht unterschreiten.

Zum Schluß dieses Abschnittes müssen wir auf die Tatsache aufmerksam machen, daß die Forderung nach größtmöglicher Oberfläche wegen der Alterungserscheinungen und fortschreitender Rekristallisation mit der im vorigen Abschnitt angeführten Forderung der Dauerhaftigkeit des Katalysators unverträglich ist. Diesen Widerspruch wird man nach entsprechender Forschung durch einen Kompromiß mit Rücksicht auf die beschränkte Dauerhaftigkeit des Verbrennungsrohres lösen müssen.

Die Wahl der optimalen Arbeitsbedingungen für die Schnellstspülung

Aus unseren Versuchen haben wir eine anschauliche Vorstellung über die Spülung in dem Sinne gewonnen, daß die Verbrennungsgase durch den nachdrängenden frischen Sauerstoff aus dem Verbrennungsrohr wie durch einen Kolben herausgedrückt werden. Die Spülung hängt also von dem Volumen des Raumes, der durch die Stirnwand der Katalysatorschicht und durch das Ende der Füllung des C-Apparates begrenzt ist, und von der Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit ab.

So einfach gestalten sich die Spülverhältnisse nur dann, wenn die in diesem Raum befindlichen Füllungen die Verbrennungsgase nicht unerwünschterweise adsorbieren. Wirksame Maßnahmen kann man in dieser Hinsicht nur bei dem Verbrennungskatalysator im Hochtemperaturgebiet treffen. Die Verminderung des oben definierten Volumens ist durch die kleinste zulässige Schichtlänge des Katalysators und der Füllung begrenzt.

Der Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit würde bei sonst gleichen Arbeitsbedingungen eine Verlängerung der Katalysatorschicht entsprechen, was der ersten Forderung widerspricht, so daß wieder eine Kompromißlösung notwendig sein wird.

Schlußbemerkungen

Unsere experimentellen und theoretischen Untersuchungen gaben die Möglichkeit, die Verhältnisse bei der Verbrennung und Spülung grundsätzlich aufzuklären, auf dieser Basis die Arbeitsbedingungen für eine neue Schnellstmethode zu wählen und in erster Näherung zu erproben.

Am wichtigsten scheint uns die Feststellung, daß bei der Verwendung eines geeigneten Verbrennungskatalysators und ihm entsprechender Arbeitsbedingungen die Zeitdauer der Verbrennung und Spülung durch die Verflüchtigung der Probe bestimmt wird, so daß weitere Fortschritte von den Maßnahmen zur schnellsten quantitativen Überführung der eingewogenen Substanz in flüchtige Produkte abhängig werden.

Sehr wichtig ist auch die Erkenntnis, daß man die Verbrennungskatalysatoren ohne jede Willkür durch den Wert der einzigen stoffbestimmten Konstante, nämlich der Verbrennungsgeschwindigkeitskonstante k_0 kennzeichnen kann, während alle übrigen Faktoren, wie die Größe der Oberfläche, der Körner und der Schichtlänge des Katalysators, die Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit und die Arbeitstemperatur voneinander abhängig sind, so daß ihre günstigste Kombination experimentell gefunden werden muß.

Nach diesen Richtlinien wollen wir in der nächsten Arbeit die rationelle Wahl der günstigsten Arbeitsbedingungen für eine Schnellstmethode durchführen und die erreichbare Genauigkeit dieser Methode bewerten.

Zusammenfassung

Durch das systematische Studium der Kinetik und des Mechanismus der Verbrennung und Spülung wurden Voraussetzungen für die Ausarbeitung einer Schnellstmethode zur Kohlenstoff- und Wasserstoffmikrobestimmung geschaffen, welche die Dauer der Analyse auf einige Minuten zu verkürzen und den Analysengang ganz universell zu gestalten und vollständig zu automatisieren erlauben wird.

Summary

The systematic study of the kinetics and the mechanism of the combustion and rinsing provided bases for the development of a rapid method for determining carbon and hydrogen, in which the time required for the analysis is shortened to several minutes. The method is universally applicable and can be made completely automatic.

Résumé

On a fait quelques hypothèses pour l'élaboration d'une méthode très rapide de microdosage du carbone et de l'hydrogène, par l'étude systématique de la cinétique et du mécanisme de la calcination et du balayage. Ceci permettrait de réduire à quelques minutes la durée de l'analyse, de présenter de façon entièrement universelle la marche d'une analyse et de la rendre complètement automatique.

Literatur

[1] XXVI. Mitteilung: *M. Večeřa* und *L. Synek*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 208.

[2] *M. Večeřa, D. Šnobl* und *L. Synek*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 8.

[3] *M. Večeřa* und *L. Synek*, Chem. Listy **49**, 1891 (1955).

[4] *E. Knížáková* und *J. Körbl*, Chem. Listy **52**, 750 (1958).

[5] *E. Ruf*, Z. analyt. Chem. **163**, 21 (1958).

[6] *J. Horáček* und *J. Körbl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 303.

[7] *J. Horáček, J. Körbl* und *V. Pechanec*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 294.

[8] *J. Körbl*, Chem. Listy **49**, 862 (1955).

[9] *G. Kainz* und *H. Horwatisch*, Z. analyt. Chem. **175**, 166, 272 (1960).

[10] *C. Wagner*, Chemie-Ing.-Techn. **18**, 28 (1945).

[11] *E. Wicke* und *D. Vortmeyer*, Z. Elektrochem. **63**, 145 (1959); Chemie-Ing.-Techn. **29**, 305 (1957).

[12] *G. Kainz* und *L. Hainberger*, Z. analyt. Chem. **169**, 406 (1959).

[13] *G. Rienäcker*, Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaft zu Berlin; Klasse für Chemie, Geologie und Biologie 1955 Nr. 3. Berlin: Akademie-Verlag. 1956.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der
Bergakademie Freiberg (Sachsen)

Zur Verwendung von Perlenreaktionen in der quantitativen Mikroanalyse

1. Mitt. Spektrophotometrische Bestimmung von Kobalt und Nickel in der Boraxperle*

Von

Gerhard Ackermann und **Claus Alferi**[1]

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Oktober 1960)

Wegen ihrer guten Empfindlichkeit werden die Borax- und Phosphorsalzperlen auch heute noch in der qualitativen Analyse gern benutzt. Obwohl ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen der Farbintensität und dem Gehalt an farbgebender Substanz besteht, sind bisher noch keine Versuche unternommen worden, diese Reaktionen auch quantitativ auszuwerten.

Versuchsanordnung

Die Messungen erfolgten mit dem Universalspektrophotometer VSU 1 des VEB Carl Zeiss, Jena.

Da im allgemeinen die Boraxperlen eine höhere Farbintensität aufweisen (vgl. dazu *Augusti* und *Pascalino*[2]), beschäftigten wir uns zunächst mit diesen Schmelzen.

Die zu untersuchenden „Perlen" wurden in einer mit Gold verlöteten Öse aus Platindraht von zirka 2 mm Durchmesser und 0,5 mm Drahtstärke erschmolzen.

Bei den Messungen ist zu berücksichtigen, daß die Perlen selbst als Sammellinsen wirken und somit den Strahlengang im Spektrophotometer beeinflussen. Diese Störung kann dadurch vermieden werden, daß man der Perle annähernd planparallele Seiten gibt. Wie unsere Versuche

* Auszugsweise vorgetragen im Rahmen der Emich-Feier in Graz, 13. bis 15. Oktober 1960.

ergaben, kann man diese Forderung am einfachsten durch entsprechende Dosierung der Boraxeinwaage füllen.

Auf diese Weise schaltet man allerdings die Linsenwirkung noch nicht vollkommen aus. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, muß die Perle bei der Messung möglichst nahe an die Photozelle herangebracht werden, damit bei divergentem Strahlengang alles Licht von der Zelle aufgefangen wird. Dies läßt sich durch Umbau des Schlittens im Probenwechsler einfach erreichen.

Die Platinöse mit Perle montierten wir auf einer Lochblende mit einer Bohrung von 1,0 mm Durchmesser. Im Vergleichsstrahlengang befand sich eine gleichgroße Blende.

Vorversuche

Zunächst war es nötig, das Verhalten der Leerperle zu prüfen. Aus der Literatur ist bekannt[3], daß Borax beim Erhitzen über 800° in nicht vernachlässigbarem Umfang verdampft. Wie unsere Versuche ergaben,

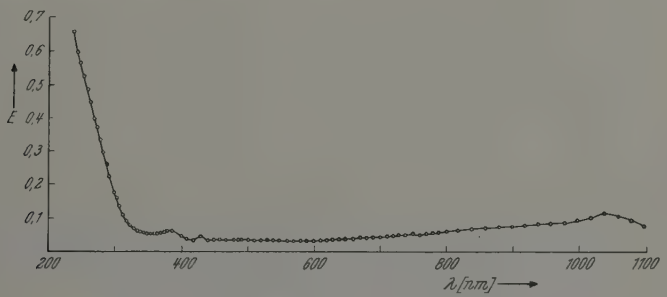


Abb. 1. Absorptionsspektrum des reinen Boraxglases

war unter den vorgegebenen Bedingungen beim Erhitzen in der oberen Spitze einer Mikroflamme mit einer Gewichtsabnahme von zirka 0,7 mg pro Minute bei der reinen Boraxperle zu rechnen. Dieser Wert war gut reproduzierbar und nur von den Dimensionen der Perle und der Flammentemperatur abhängig.

Dem Raoultschen Gesetz entsprechend ändert sich aber der Dampfdruck mit der Menge der gelösten, farbgebenden Stoffe. So erhielten wir z. B. bei einer stark kobalthaltigen Perle einen Abfall der Verdampfungsgeschwindigkeit auf 0,07 mg/min.

Wie noch gezeigt werden soll, lassen sich jedoch die Versuchsbedingungen so festlegen, daß in gewissen Grenzen die Menge des verdampften Flußmittels keine Rolle spielt.

Im Hinblick auf die folgenden Messungen war noch die Kenntnis des Absorptionsspektrums des ungefärbten Boraxglases von Bedeutung.

Nach Abb. 1 eignen sich Boraxperlen für Messungen im Bereich von 320 bis 1000 nm. Im kurzwelligen Teil wächst die Eigenabsorption der Perle dann zu stark an, so daß hier die Messung gefärbter Perlen auf Schwierigkeiten stößt.

Untersuchungen an Kobaltperlen

Für die weiteren Untersuchungen legten wir folgenden Arbeitsgang fest: In der Platinöse schmelzt man zunächst eine reine Boraxperle der

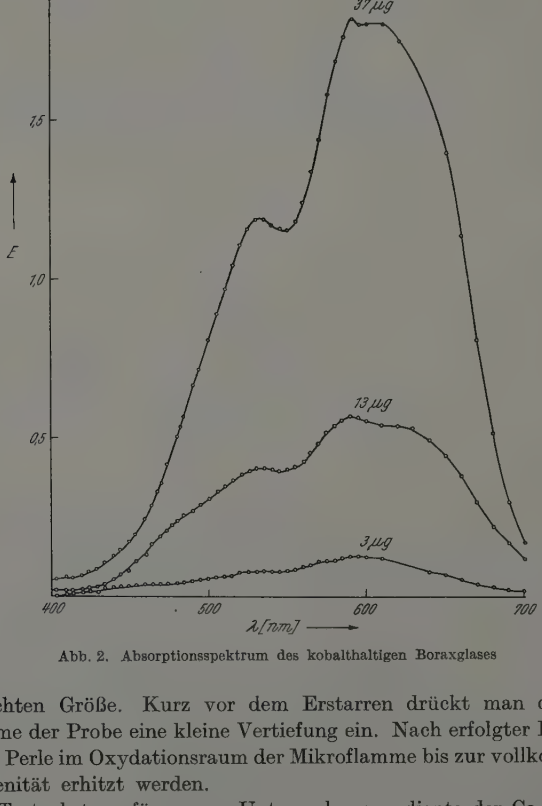


Abb. 2. Absorptionsspektrum des kobalthaltigen Boraxglases

gewünschten Größe. Kurz vor dem Erstarren drückt man dann zur Aufnahme der Probe eine kleine Vertiefung ein. Nach erfolgter Einwaage muß die Perle im Oxydationsraum der Mikroflamme bis zur vollkommenen Homogenität erhitzt werden.

Als Testsubstanz für unsere Untersuchungen diente der Co-Komplex mit α-Nitroso-β-naphthol bzw. eine Mischung dieser Verbindung mit löslicher Stärke.

Für die weiteren Messungen war zunächst die Aufnahme des Absorptionsspektrums der Kobalt-Borax-Perle erforderlich. Die Abb. 2 zeigt die Extinktionskurven von Perlen verschiedener Konzentrationen. Wie man sieht, ändert sich der Charakter der Kurven für das sichtbare Gebiet bei Verwendung verschiedener Kobaltmengen (3, 13, 37 μg) nicht. Daraus kann man schließen, daß ohne Fehler alle Messungen bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums, bei 590 nm, durchführbar sind.

Aus technischen Gründen legten wir die Meßwellenlänge auf 580 nm fest. Die Messungen im Ultrarot ergaben keine Besonderheiten.

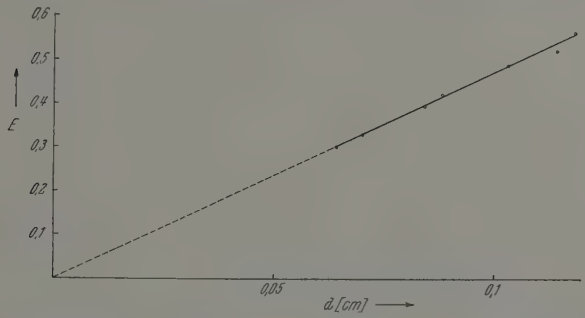


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktion von der Schichtdicke bei kobalthaltigem Boraxglas

Wie eingangs besprochen, verdampft ein Teil des Tetraborats während des Schmelzens. Es galt nun zu klären, ob dabei auch ein Verlust an färbendem Bestandteil eintritt.

Zu diesem Zweck kondensierten wir die Verdampfungsprodukte nach Art der Flammenanalyse von *Geilmann*[4] an einem wassergekühlten Reagensglas und untersuchten das Kondensat. Mit Hilfe von Ammoniumtetrarhodanomercurat(II) und Zinksulfat war kein Kobalt nachzuweisen. Da der *pD*-Wert der Reaktion 5,7 beträgt, läßt sich sagen, daß während der Versuchsdauer (zirka 5 Minuten) aus einer Perle mit einem Co-Gehalt von 10 μg weniger als 0,1 μg Kobalt entweicht.

Im Gegensatz zur photometrischen Analyse von Lösungen ist es bei den Perlen nicht möglich, die Schichtdicke streng konstant zu halten. Auch eine einfache Umrechnung auf einheitliche Schichtdicke schien wegen der gekrümmten Oberfläche zu schwierig.

Zur Klärung der Beziehung zwischen Schichtdicke und Extinktion benutzten wir Perlen gleicher Kobaltkonzentration mit verschiedener Stärke. Die Forderung nach ungefähr ebenen Oberflächen ließ sich recht gut durch Verwendung von Platinösen mit unterschiedlichem Drahtquerschnitt einhalten.

Die Ergebnisse der Messungen können der Abb. 3 entnommen werden. Das Diagramm zeigt, daß alle Punkte mit guter Näherung auf einer Geraden liegen, deren Verlängerung durch den Ursprung des Koordinatensystems läuft. Das Beersche Gesetz wird also erfüllt.

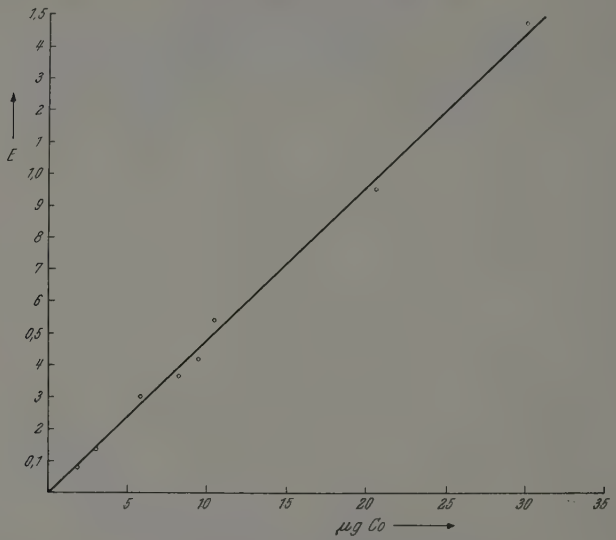


Abb. 4. Eichkurve für die Kobaltbestimmung

Zur Aufstellung der Eichkurve benutzten wir Boraxperlen mit unterschiedlichem Kobaltgehalt und bestimmten deren Extinktion. Weil alle Versuchsbedingungen konstant gehalten wurden, kann hier die Extinktion E direkt als Maßzahl für den Umfang der Lichtabsorption

Tabelle 1. Extinktionsmessung an Co-Boraxperlen verschiedener Konzentration

Einwaage µg	$E_{580\,nm}$	gefunden µg	Differenz µg
1,8	0,08	1,7	— 0,1
3,0	0,14	3,0	± 0,0
5,8	0,30	6,3	+ 0,5
8,2	0,37	7,8	— 0,4
9,4	0,42	8,9	— 0,5
10,5	0,54	11,3	+ 0,8
20,5	0,95	19,8	— 0,7
30,0	1,47	30,7	+ 0,7

gelten. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und in Abb. 4 graphisch dargestellt.

Man kann erkennen, daß im untersuchten Bereich im allgemeinen mit Fehlern von maximal $\pm$ 1 μg zu rechnen ist.

Über die Reproduzierbarkeit der Meßwerte bei annähernd gleicher Einwaage gibt Tabelle 2 Auskunft.

Tabelle 2. Streuung der Meßwerte bei der Kobaltbestimmung

Einwaage μg	$E_{580\,nm}$	gefunden μg	Differenz μg
20,5	0,95	19,8	— 0,7
20,0	0,93	19,4	— 0,6
20,0	0,92	19,2	— 0,8
20,0	0,94	19,6	— 0,4

Wie man sieht, liegen die Abweichungen etwa in der gleichen Größenordnung wie die der Tabelle 1.

Die beschriebenen Messungen wurden alle unter strenger Einhaltung der festgelegten Versuchsbedingungen durchgeführt, um eine Konzentrationsänderung durch das Verdampfen des Borats bei allen Proben in vergleichbarem Maße zu halten.

Es soll nun aber gezeigt werden, daß die Menge des Lösungsmittels unter gewissen Bedingungen ohne Einfluß ist, das heißt, daß durch dessen Verdampfen keine wesentlichen Fehler entstehen.

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, gilt für die Schmelzen im untersuchten Bereich das Beersche Gesetz $c \cdot d = \text{const}$. Das heißt, auch die Extinktion E bleibt konstant, weil in

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \qquad (1)$$

das Produkt $c \cdot d$ konstant bleibt.

Die Schichtdicke ist aber bei festgelegter Drahtstärke und konstantem Ösendurchmesser eine Funktion der vorliegenden Menge an Lösungsmittel (g_L [mg])

$$d = k \cdot g_L. \qquad (2)$$

Bei Verwendung der Molalität als Konzentrationsmaß und Berücksichtigung von Gl. (2) erhält (1) folgende Form:

$$E = \frac{\varepsilon \cdot g_{Me} \cdot 1000 \cdot k \cdot g_L}{A_{Me} \cdot g_L}. \qquad (3)$$

g_{Me} = Einwaage an Metall [μg].
A_{Me} = Atomgewicht des Metalls.

Faßt man alle Konstanten zusammen, so erhält man die Gleichung

$$E = k \cdot g_{Me}, \tag{4}$$

aus der ersichtlich ist, daß bei Vorgabe der Ösenabmessungen und der Boraxglasmenge für ein Element die Extinktion eine direkte Funktion der Menge des färbenden Stoffes ist.

Untersuchung an Nickelperlen

Für die Untersuchung an Nickelperlen benutzten wir die gleichen Arbeitsmethoden. Bei diesem Element besteht allerdings die Gefahr, daß sich in der Boraxperle bei reduzierendem Erhitzen feinverteiltes

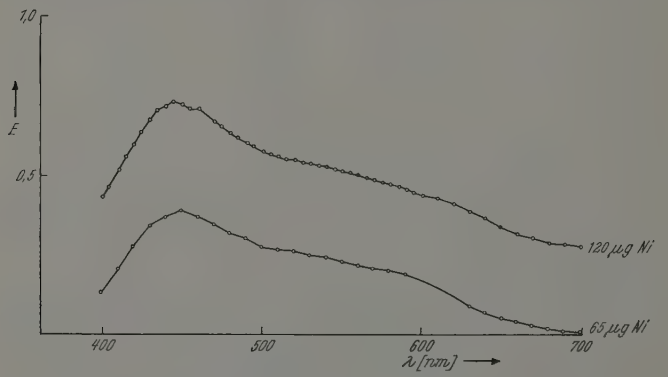


Abb. 5. Absorptionsspektrum des nickelhaltigen Boraxglases (Oxydationsperle)

metallisches Nickel ausscheidet. Auf die Verwendung einer reinen Oxydationsflamme ist deshalb hier besonders zu achten.

Als Testsubstanz diente für unsere Untersuchungen Tetrapyridinnickel(II)-rhodanid. Soweit erforderlich, wurde auch der Nickelkomplex

Tabelle 3. Extinktionsmessungen an Ni-Perlen verschiedener Konzentration

Einwaage µg	$E_{440\,nm}$	gefunden µg	Differenz µg
28,8	0,20	32,5	+ 3,7
46,4	0,28	46,0	— 0,4
70,4	0,45	73,5	+ 3,1
100,0	0,61	100,0	± 0
143,2	0,86	140,5	— 2,7
150,0	0,90	147,5	— 2,5

mit Stärke gestreckt. Abb. 5 zeigt das Absorptionsspektrum der Ni-Boraxperle im sichtbaren Bereich für 50 und 120 μg Nickel. Als Meßwellenlänge für die weiteren Untersuchungen ergibt sich daraus 440 nm.

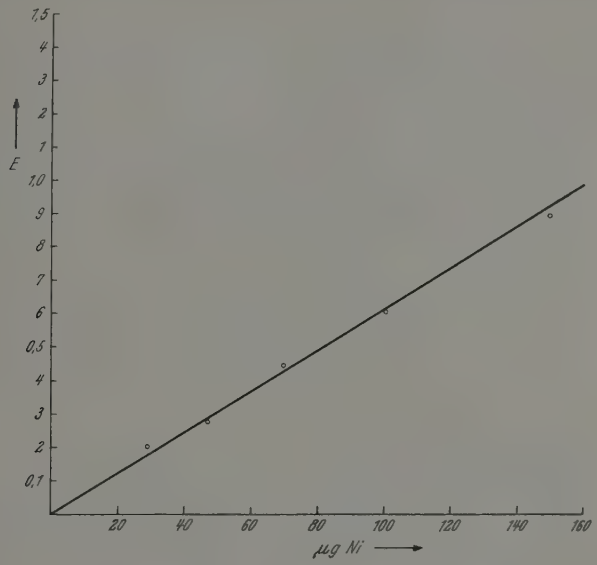


Abb. 6. Eichkurve für die Nickelbestimmung (Oxydationsperle)

Die bei dieser Wellenlänge aufgestellte Eichkurve ist in Abb. 6 wiedergegeben. Wie aus der dazugehörenden Tabelle 3 ersichtlich, ist die Streuung der Meßwerte hier erheblich größer als bei der Kobaltbestimmung. Der Grund dafür ist in der geringeren Farbintensität der Perlen und der damit verbundenen geringeren Extinktion zu suchen.

Über die Reproduzierbarkeit der Meßwerte gibt die Tabelle 4 Auskunft.

Tabelle 4. Streuung der Meßwerte bei der Nickelbestimmung

Einwaage µg	$E_{440\,nm}$	gefunden µg	Differenz µg
70	0,42	68	— 2
70	0,46	75	+ 5
70	0,45	74	+ 4
143	0,86	142	— 1
145	0,86	142	— 3
150	0,90	144	— 6

Diese Tabelle zeigt, daß auch hier die Abweichungen der Meßwerte wieder in der gleichen Größenordnung liegen, wie sie schon bei der Aufstellung der Eichkurve auftraten.

Bestimmung von Kobalt und Nickel nebeneinander

Die spektrophotometrische Messung gestattet es, auch in den Perlen mehrere Komponenten nebeneinander zu bestimmen.

Nach Aussage der Absorptionsspektren (Abb. 2 und 5) gibt es für Kobalt und Nickel keine Wellenlänge, bei der die Absorption des einen Elementes so gering ist, daß sie für die Bestimmung des anderen vernachlässigt werden kann. Vielmehr muß man auch hier die bekannten Rechenverfahren[6] benutzen. Die Menge der färbenden Bestandteile läßt sich nach folgenden Ansätzen berechnen.

$$C_{Co} = \frac{\bar{m}_2 \cdot \varepsilon_{Ni_{440}} - \bar{m}_1 \cdot \varepsilon_{Ni_{580}}}{\varepsilon_{Co_{440}} \cdot \varepsilon_{Ni_{580}} - \varepsilon_{Co_{440}} \cdot \varepsilon_{Ni_{580}}},$$

$$C_{Ni} = \frac{\bar{m}_1 \cdot \varepsilon_{Co_{580}} - \bar{m}_2 \cdot \varepsilon_{Co_{440}}}{\varepsilon_{Co_{440}} \cdot \varepsilon_{Ni_{580}} - \varepsilon_{Co_{440}} \cdot \varepsilon_{Ni_{580}}}.$$

$\bar{m}$ = Extinktionsmodul.
ε = Extinktionskoeffizient.

An Stelle des üblichen molaren Extinktionskoeffizienten ε wird hier besser der Quotient aus Extinktion und μg Probeelement je Perle

$$\frac{E}{\mu g\ \mathrm{Me}} = k_{\mathrm{Me}}$$

verwendet. Da die Perlengröße auf unsere Versuchsbedingungen keinen Einfluß hat, kann der Extinktionsmodul durch die Extinktion ersetzt werden.

Aus den Abb. 4 und 6 lassen sich die k-Werte für Ni_{440} und Co_{580} ermitteln:

$$k_{Ni_{440}} = 6{,}1 \cdot 10^{-3}/\mu g \text{ je Perle},$$
$$k_{Co_{580}} = 4{,}8 \cdot 10^{-2}/\mu g \text{ je Perle}.$$

Aus den entsprechenden Diagrammen kann man dann auch die Werte für $k_{Ni_{580}}$ und $k_{Co_{440}}$ ableiten:

$$k_{Ni_{580}} = 2{,}6 \cdot 10^{-3}/\mu g \text{ je Perle},$$
$$k_{Co_{440}} = 6{,}0 \cdot 10^{-3}/\mu g \text{ je Perle}.$$

Tabelle 5 gibt die Meßwerte einer Versuchsreihe mit konstantem Kobalt- und wachsendem Nickelgehalt wieder.

Daraus kann man entnehmen, daß sich das vorgeschlagene Verfahren auch für die Bestimmung zweier Elemente nebeneinander eignet. Die

Streuung der Meßwerte liegt hier etwa in der gleichen Größenordnung wie bei den Einzelbestimmungen.

Tabelle 5. Bestimmung von Kobalt und Nickel nebeneinander

E_{440}	E_{580}	Kobalt			Nickel		
		gegeben µg	gefunden µg	Differenz µg	gegeben µg	gefunden µg	Differenz µg
0,22	0,89	18,2	17,4	− 0,8	20,0	19,0	− 1,0
0,33	0,92	18,2	17,2	— 1,0	40,0	37,3	— 2,7
0,46	0,98	18,2	17,3	— 0,9	60,0	58,5	— 1,5
0,68	0,98	18,2	17,0	— 1,2	100,0	94,9	— 5,1
0,96	1,23	18,2	17,6	— 0,6	140,0	139,7	— 0,3

Abschließend soll noch erwähnt werden, daß durch das Verhalten der Perlen in der Oxydations- und Reduktionsflamme und mit der meist damit verbundenen Farbänderung noch weitere Möglichkeiten zur Bestimmung mehrerer Elemente nebeneinander gegeben sind, auf die später eingegangen werden soll.

Zusammenfassung

Die bisher nur in der qualitativen Analyse verwendete Färbung der Boraxperlen durch Schwermetallionen wird auf ihre Verwendbarkeit zur Bestimmung der entsprechenden Elemente geprüft. Die Untersuchungen ergaben, daß bei Einhaltung geeigneter Versuchsbedingungen die mit Hilfe eines Spektrophotometers gemessene Extinktion ein Maß für die Menge der färbenden Substanz darstellt. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wurde an mit Kobalt bzw. Nickel gefärbten Boraxperlen erprobt. Es können bis 30 µg Co und 150 µg Ni bestimmt werden. Es ist wie bei Lösungen auch hier möglich, zwei Komponenten nebeneinander zu erfassen.

Summary

The coloring of borax beads by heavy metal ions has previously been used only in qualitative analysis; it has now been tested with regard to the determination of the corresponding elements. The experiments showed that if suitable conditions are maintained, the extinction measured with the aid of a spectrophotometer may constitute a measure of the amount of the coloring material. The usefulness of the method was tested with borax beads colored with cobalt or nickel. Up to 30 µg Co and 150 µg Ni could be determined. As in the case of solutions, it is also possible here to measure 2 components in the presence of each other.

Résumé

On a étudié la coloration des perles au borax avec les ions métalliques lourds, utilisée jusqu'ici, seulement en analyse qualitative, en vue de son application au dosage des éléments correspondants. Les recherches ont

prouvé que, en observant exactement les conditions appropriées à l'expérience, l'extinction mesurée au moyen d'un spectrophotomètre peut servir pour évaluer la quantité de substance donnant la coloration. La mise en œuvre du procédé a été élaborée au moyen des perles au borax colorées avec le cobalt ou le nickel. On peut ainsi déterminer jusqu'à 30 μg de cobalt et 150 μg de nickel. Il est aussi possible, comme dans le cas des solutions, de déterminer deux composants en présence l'un de l'autre.

Literatur

[1] *Cl. Alferi*, Ing.-Arbeit. Freiberg 1960.
[2] *S. Augusti* und *V. Pascalino*, Mikrochem. **22**, 159 (1937).
[3] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst.-Nr. 21 (Na). Berlin: Springer-Verlag. 1928. S. 656.
[4] *W. Geilmann*, Z. analyt. Chem. **131**, 249 (1950).
[5] *F. X. Mayer* und *A. Luszczak*, Absorptionsspektralanalyse. Berlin: 1951.

Aus der chemischen Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G., Basel

Mercurimetrische Mikrobestimmung von Hydrochloriden, Hydrobromiden und Jodmethylaten organischer Basen im Dezimilligrammbereich

Von

A. Dirscherl und **F. Erne**

(Eingegangen am 19. November 1960)

Seit etwa 2 Jahren verwenden wir in unserem Laboratorium die mercurimetrische Titration zur Halogenbestimmung in organischen Substanzen, sowohl als direkte Titration der Hydrohalogenide organischer Basen*, als auch im Anschluß an die Verbrennung nach *Schöniger*[1] oder an die Rohrverbrennung[2]. Die Methode hat sich im Milligrammbereich bestens bewährt; inzwischen wurde von *Cheng*[3] ein Verfahren publiziert, das unserem recht genau entspricht.

Mercurimetrische Methoden wurden auch schon früher vereinzelt zur Mikrobestimmung von Halogenionen herangezogen. In der Literatur lassen sich zwei Arbeitsweisen unterscheiden:

1. Die Titration mit Quecksilber(II)-nitrat bzw. Quecksilber(II)-perchlorat in rein wäßrigem Milieu[4–6].

2. Die Titration in organischem, meist hochprozentig-alkoholischem Milieu.

Die unter 2. angeführte Arbeitsweise hat den Vorteil des wesentlich schärferen Indikatorumschlages. So titriert *Zamanov*[7] Jodidmengen in der Größenordnung von 1 mg mit 0,01-n Quecksilber(II)-nitratlösung in einem Gemisch von 1 ml Wasser + 5 ml Äthanol. *Kirsten*[8] verwendet eine alkoholische Quecksilber(II)-nitratlösung, die jedoch nicht haltbar

* Die direkte mercurimetrische Titration ist nach unseren Erfahrungen nur in seltenen Fällen Störungen unterworfen. Sie ist universeller anwendbar als die argentometrische Titration unter Verwendung von Adsorptionsindikatoren, versagt jedoch wie diese bei stark reduzierenden Substanzen wie z. B. bei vielen Hydrazinverbindungen und bei Mercaptanen.

ist. Nach unseren Erfahrungen ist es günstiger, mit der titerbeständigen wäßrigen Quecksilber(II)-lösung in alkoholischem Milieu zu arbeiten.

Die Schärfe des Endpunktes, die man bei Verwendung von 0,01-n Quecksilber(II)-perchloratlösung und Diphenylcarbazon als Indikator in 20 ml 80%igem Isopropanol erhält, berechtigte zu der Hoffnung, die Titration bei Verkleinerung des Volumens auch für Halogenidmengen einsetzen zu können, die eine Zehnerpotenz unter der in der Mikroanalyse üblichen Größenordnung liegen. Tatsächlich ergab die Eichung mit 0,01-n Kaliumchloridlösung eine lineare Beziehung im Bereich von 0,1 bis 0,8 ml, das heißt: es können zwischen 1 und 8 μval Halogenid bestimmt werden.

Die Anwendung auf die Bestimmung der Halogenide in organischen Substanzen erfordert jedoch eine Waage, die die Erfassung von 0,1 μg noch gestattet, will man nicht auf die übliche Forderung verzichten, den Wägefehler kleiner als 0,1% zu halten. Die neuerdings in unserem Laboratorium verwendete Ultramikrowaage UM 7 der Firma Mettler erfüllt diese Voraussetzung vollauf. Aus zahlreichen Mehrfachwägungen des mit Substanz gefüllten Schiffchens wurde im Zuge einiger für die Tabellen 1 und 2 benötigten Einwaagen aus insgesamt 54 Wägungen (9 Substanzeinwaagen à 6 Ablesungen), die sich über den Bereich von zirka 0,3 bis 1,9 mg des optischen Wägebereiches erstreckten, eine Standardabweichung von $\pm$ 0,15 μg ermittelt. Voraussetzung für dieses gute Ergebnis ist die möglichst erschütterungsfreie Aufstellung der Waage in einem Raum mit Temperatur- und Feuchtigkeitskonstanz. Die erschütterungsfreie Aufstellung wird bei uns nach einer etwas modifizierten Anordnung nach *Gysel* und *Strebel*[9] erreicht. Dennoch war es notwendig, die das Laboratorium von der Luftschleuse trennende pneumatische Tür geschlossen zu halten, da sich die beim Öffnen und Schließen auftretende Erschütterung ungünstig auf die Wägungen auswirkte.

Aus den in der Tabelle 1 angeführten Beispielen ist zu entnehmen, daß auch im Dezimilligrammbereich die übliche Fehlergrenze eingehalten werden konnte. Tabelle 2 zeigt 11 Analysen von Isochinolinjodmethylat mit absichtlich sehr unterschiedlich gewählten Einwaagen. Aus den Resultaten wurde eine Standardabweichung von $\pm$ 0,18% J errechnet.

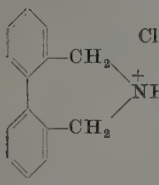
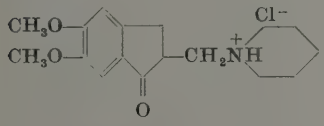
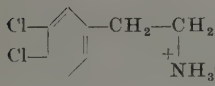
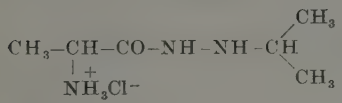
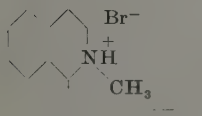
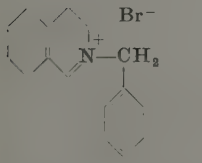
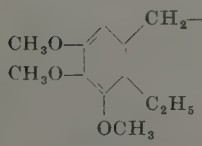
Es ist geplant, die im folgenden beschriebene Mikrotitration auch im Anschluß an die Rohrverbrennung organischer halogenhaltiger Substanzen einzusetzen.

Geräte

Ultramikrowaage, Modell UM 7 mit Wägeschiffchen aus Platin, Gewicht des Schiffchens 100 mg (Firma E. Mettler, Zürich).

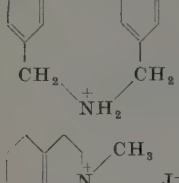
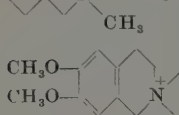
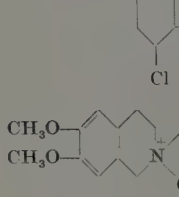
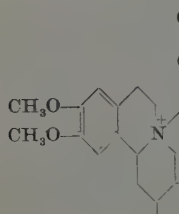
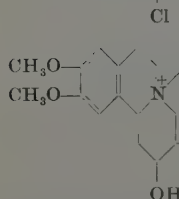
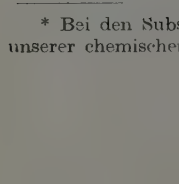
Gilmont Micropipet-Buret, mit Kolben und Zylinder für 1 ml Fassungsvermögen (Manostat Corp., New York 13, N. Y.).

Tabelle 1

Substanz*)	mg Einwaage	ml 0,01-n $Hg(ClO_4)_2$ F = 0,9955	% Halogen ber.	% Halogen gef.	Δ
Glykokolläthylester-hydrochlorid	0,8601	0,618	25,40	25,36	- 0,04
	0,4032	0,175	15,30	15,32	+ 0,02
	0,3744	0,118	10,88	11,12	+ 0,24
	0,5844	0,260	15,65	15,80	+ 0,05
	0,5559	0,306	19,52	19,43	0,09
	1,4745	0,419	22,40	22,61	+ 0,21
	1,4180	0,468	26,27	26,26	— 0,01
	1,7896	0,561	24,95	24,94	— 0,01

* Bei den Substanzen handelt es sich fast durchwegs um publizierte, in unserer chemischen Forschungsabteilung hergestellte Verbindungen.

(Fortsetzung der Tabelle)

Substanz*)	mg Einwaage	ml 0,01-n $Hg(ClO_4)_2$ F = 0,9955	% Halogen ber.	% Halogen gef.	Δ
	1,5647	0,564	28,73	28,68	— 0,05
	0,8785	0,301	43,28	43,29	+ 0,01
	1,3220	0,276	26,45	26,38	— 0,07
	0,7108	0,176	31,16	31,28	+ 0,12
	1,3827	0,307	28,09	28,05	— 0,04
	1,4605	0,338	29,29	29,24	— 0,05

* Bei den Substanzen handelt es sich fast durchwegs um publizierte, in unserer chemischen Forschungsabteilung hergestellte Verbindungen.

Magnetrührwerk mit Rührer.

Titrierbecher. Man verwendet vorteilhaft Glaszylinder mit flachem Boden von zirka 20 mm Innendurchmesser und 60 mm Höhe.

Reagenzien

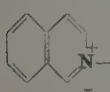
0,01-n Quecksilber(II)-perchloratlösung: Man schlämmt 1,0831 g Quecksilber(II)-oxyd p. a. in zirka 10 ml dest. Wasser auf und löst auf dem siedenden Wasserbad durch tropfenweisen Zusatz von Perchlorsäure p. a. (D = 1,54, zirka 60%ig). Man fügt nur soviel Säure zu, als zur Lösung des Quecksilberoxyds gerade nötig ist. Die klare Lösung wird mit 1 bis 2 Tropfen Perchlorsäure im Überschuß versetzt und mit dest. Wasser auf 1 l aufgefüllt.

Isopropanol p. a., halogenfrei: Es bewährte sich die Qualität Merck p. a. Bei Isopropanol anderer Provenienz, das zur Befreiung von Halogenspuren mit Kalilauge versetzt und destilliert worden war, trat gelegentlich nach beendeter Titration vorzeitiges Ausbleichen des Indikators ein. Das verwendete Isopropanol muß nach Versetzen mit Indikator auf Zusatz von 2 μl 0,01-n Quecksilberperchloratlösung die Umschlagfarbe zeigen. Aufbewahrung in Polyäthylenflaschen ist zu vermeiden.

Indikator: Diphenylcarbazon, 0,1% in Isopropanol.

Perchlorsäure zirka 0,1-n: Man verdünnt Perchlorsäure p. a. (D = 1,54, zirka 60%ig) im Verhältnis 1 : 99 mit dest. Wasser.

Tabelle 2

Substanz	mg Einwaage	ml 0,01-n $Hg(ClO_4)_2$ F = 0,9955	% Halogen ber.	% Halogen gef.	Δ
	0,9624	0,356	46,81	46,73	— 0,08
	0,5543	0,207	46,81	47,18	+ 0,37
	1,5904	0,588	46,81	46,71	— 0,10
	1,0600	0,393	46,81	46,84	+ 0,03
	1,6820	0,619	46,81	46,49	— 0,32
	1,9035	0,706	46,81	46,86	+ 0,05
	0,6725	0,250	46,81	46,97	+ 0,16
	1,0868	0,403	46,81	46,85	+ 0,04
	0,3208	0,119	46,81	46,86	+ 0,05
	0,9976	0,371	46,81	46,98	+ 0,17
	0,6522	0,241	46,81	46,68	— 0,13

Mittelwert: 46,83% J. Standardabweichung: $\pm$ 0,18% J.

Arbeitsvorschrift

Von den zu bestimmenden Hydrohalogeniden wägt man unter Beachtung der von der Firma Mettler in der Bedienungsvorschrift niedergelegten Anweisungen je nach Halogengehalt zwischen 0,3 und 1,5 mg

Substanz in das Schiffchen ein. Das Schiffchen mit der Einwaage wird mit Hilfe einer Platinspitzenpinzette in den gereinigten Titrationsbecher, in dem sich der in Glas eingeschmolzene Magnetrührer befindet, eingebracht. Man versetzt mit 1 ml dest. Wasser und 4 ml Isopropanol p. a. und stellt zur Auflösung der Substanz auf das eingeschaltete Rührwerk*. Nach Zusatz von 3 Tropfen Diphenylcarbazonlösung und 1 Tropfen 0,1-n Perchlorsäure titriert man aus der Gilmont-Bürette, wobei man gegen Ende der Titration Anteile von 2 μl zugibt, bis zum Auftreten eines deutlichen, violetten Farbtones. Der Umschlagpunkt ist bei der Bestimmung von Chloriden auf 2 μl, bei der Bestimmung von Bromiden und Jodiden auf 1 μl gut wahrnehmbar. Bei einwandfreier Beschaffenheit der Reagenzien, insbesondere des Isopropanols, bleibt die Umschlagfarbe 5 Minuten lang bestehen.

Die Titerstellung kann unter den gleichen Bedingungen mit Einwaagen von Natrium- oder Kaliumchlorid vorgenommen werden, jedoch erfolgt hier der Isopropanolzusatz erst nach vollständiger Lösung der Salze in 1 ml dest. Wasser. Zweckmäßiger verwendet man ein bekanntes und definiertes Hydrohalogenid einer organischen Base; dies bietet den Vorteil, größere Mengen als bei Natrium- bzw. Kaliumchlorid einwägen zu können.

Die Berechnung der Resultate erfolgt in bekannter Weise.

Zusammenfassung

Es wird eine mercurimetrische Mikrobestimmung organischer Hydrohalogenide beschrieben. Mit Hilfe der Ultramikrowaage UM 7 der Firma E. Mettler und der Gilmont-Mikrobürette können Substanzmengen zwischen 0,3 und 2 mg in 80%igem Isopropanol unter Einhaltung der konventionellen Fehlerbreite von $\pm$ 0,3% analysiert werden.

Summary

A mercurimetric microdetermination of organic hydrohalides is described. With the aid of the ultramicro balance UM 7 of E. Mettler and the Gilmont microburette, it is possible to analyze samples of between 0.3 and 2 mg in 80% isopropanol without exceeding the usual range of errors $\pm$ 0.3%.

Résumé

On décrit un microdosage mercurimétrique de chlorhydrates, bromhydrates et iodhydrates organiques. Au moyen d'une ultramicrobalance UM 7 de la firme E. Mettler et de la microburette Gilmont, on peut analyser des quantités de substances comprises entre 0,3 et 2 mg dans l'isopropanol à 80% avec une dispersion de $\pm$ 0,3%.

* Schwerlösliche Substanzen lassen sich meistens durch kurzes Erhitzen in Lösung bringen.

Literatur

[1] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123; **1956**, 869.
[2] *H. Wagner* und *F. Bühler*, Mikrochem. **36/37**, 641 (1951).
[3] *F. W. Cheng*, Microchem. J. **3**, 537 (1959).
[4] *J. V. Dubský* und *J. Trtílek*, Mikrochem. **12**, 315 (1933); **15**, 95 (1934).
[5] *F. E. Clarke*, Analyt. Chemistry **22**, 553 (1950).
[6] *M. Večeřa*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 88.
[7] *R. Ch. Zamanov*, Ž. analyt. Chim. **11**, 329 (1956); durch Z. analyt. Chem. **155**, 139 (1957).
[8] *W. Kirsten*, Mikrochem. **34**, 149 (1949).
[9] *H. Gysel* und *W. Strebel*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 782.

Gabinete Químico de la Policía Federal, Moreno 1550, Buenos Aires; y Facultad de Agronomía y Veterinaria, Cátedra de Química Biológica, Avenida San Martin 4453, Buenos Aires, Argentina

Estudios sobre ácidos hidroxámicos

XI. Microvaloración de grupos metoxilos en pectinas

Por

Omar A. Guagnini, Eugenio E. Vonesch y María H. C. K. de Riverós

(Recibido el 25 noviembre 1960)

Se define como pectinas o ácidos pectínicos a una mezcla heterogenea de cadenas de ácidos poligalacturónicos, de variada longitud y que se encuentran parcialmente esterificadas con radicales metoxilos. Hasta la fecha no se han reconocido otros radicales alcohólicos esterificantes. De acuerdo con la nomenclatura recomendada por la American Chemical Society[10], el término pectina designa a aquellos ácidos pectínicos solubles en agua, de tenor variable en metoxilos y un grado de neutralización tal, capaz de producir geles con azúcar y ácido en determinadas condiciones. Como ácidos pectínicos se designan los ácidos poligalacturónicos coloidales que contienen una proporción despreciable de ésteres metílicos. Las pectinas totalmente esterificadas contienen 16,32% de radical metoxilo, calculado sobre base seca y libre de cenizas la sustancia péctica. Comercialmente se establece un límite del 7% de contenido en metoxilo para distinguir con el nombre de pectinas de alto contenido en metoxilo, las que lo contienen por encima de dicho valor y pectinas de bajo contenido en éster a las otras[9, 10].

La presencia del metoxilo, que fuera demostrado por *Fellenberg*[1], interesa por la influencia que se atribuye al grado de esterificación sobre las propiedades físico-químicas de las pectinas. Pese a las numerosas contribuciones relacionadas con este tema, no se ha logrado unanimidad de criterio entre los diversos autores, sobre la magnitud de esta relación. Se la ha analizado en relación al tiempo de sedimentación, a la viscosidad, a la formación de pectatos y principalmente al poder gelificante[7, 8]. La valoración de los grupos metoxilos, se realiza en las pectinas utilizando alguna variante del clásico método de *Zeisel*[13], adaptado a micro o macrotécnicas[5].

En la práctica corriente, se emplea el de *Fellenberg*[1], realizando la saponificación de los ésteres metílicos y determinando la acidez de los grupos carboxílicos liberados[9].

Sin discriminar el origen del metanol obtenido por hidrólisis muy enérgica de ésteres o éteres, *Langejan*[4], y *Maters* y *Pro*[6], lo valoran por destilación y oxidación a formaldehido, y condensación con ácido cromotrópico. Estas técnicas no han sido aplicadas a las pectinas.

Interesando la valoración del grupo metoxilo en microantidades, se ha estudiado en esta comunicación, una nueva técnica, basada en la liberación del radical metoxilo por hidrolisis de la pectina en medio alcalino, su conversión en formiato de metilo, su simultanea destilación y recepción en hidroxilamina alcalinizada. El formiato de metilo se transforma de esta manera en ácido formohidroxámico, cuya determinación fotométrica se realiza como quelato férrico. El método permite operar con 1 a 3 mg de pectina, y todo el proceso demora dos horas y media en su ejecución.

La técnica que se propone presenta condiciones satisfactorias de especificidad. Sus resultados comparados con los del método titrimétrico, son por lo general inferiores a éste. La reproducibilidad verificada con ésteres metílicos de composición definida, da errores por defecto del 2 al 4%, respecto de los valores teóricos. La cantidad mínima de radical metoxilo así determinada alcanza a 20 μg.

Esta técnica es una aplicación particular de otra de carácter general, para la valoración de ésteres metílicos en sustancias orgánicas, que será motivo de una futura comunicación.

Parte experimental

Aparatos

1. Aparato de microdestilación. Igual al detallado en la contribución N^0 9 de esta serie[2].

2. Fotómetro Pulfrich equipado con filtro S 53.

Reactivos

A. Soluciones de pectinas conteniendo de 2 a 4 mg por ml. Se ensayaron muestras de pectinas comerciales y purificadas de citrus y de manzana.

B. Solución reactivo de hidroxilamina 0,1-m en etanol de 70%.

C. Solución de hidróxido de sodio al 20%.

D. Acido sulfúrico concentrado.

E. Acido fórmico pro-análisis de 80 a 90%; probado en blanco. No debe dar coloración.

F. Acido perclórico purísimo de 60—70%.

G. Solución de perclorato férrico; conteniendo 0,8 g de hierro, disueltos en 10 ml de *F*, 10 ml de agua destilada, y con etanol hasta 100 ml.

H. Solución reactivo de perclorato férrico, preparada con 5 ml de *G*, 10 ml de *F*, y llevada a 100 ml con etanol de 95%.

Detalles sobre la preparación y conservación de estos reactivos se hallan en los trabajos N^0 9 y 10 de esta serie[2,12].

Técnica

1. *Hidrólisis*. Tomar 5 ml de la solución *A* de pectina, agregar 1 ml de *C*; mezclar y envasar en ampolla de vidrio que se cierra al mechero. Poner en baño de maría a ebullición por 30 minutos.

2. *Destilación.* Tomar una alícuota de la pectina hidrolizada, de 0,3 a 0,8 ml, con un tenor de 20 a 80 μg de metoxilo. Pasarla al tubo de ensayo destilador, añadir 1 ml de *E* y 3 gotas de *C*. Armar el aparato conectándolo con el sistema de aspiración. Colocar el tubo destilador en el baño de agua a 35° C y el condensador y el tubo colector en sendos baños de agua con hielo. Iniciar la operación produciendo una suave aspiración, manteniéndo durante todo el tiempo la temperatura del baño a 35° $\pm$ 2° C. Graduar el pasaje a 170 ml por minuto, hasta haber pasado unos 9 a 10 litros de aire. Mantener la corriente y separar el destilador del refrigerante; lavar a éste último con 0,5 ml de agua destilada que se reunirá con el contenido del tubo colector. El volumen final en éste tubo, es así de 1,5 a 2 ml.

Determinación Fotométrica. Al líquido contenido en el tubo colector graduado, añadir 3 ml de *H* y completar con etanol de 95% a 10 ml; mezclar y pasar a la cuba del fotómetro. Efectuar la lectura frente a un blanco preparado con 0,3 ml de *B*, 0,2 ml de *C*, 3 ml de *H* y etanol hasta 10 ml. Existen muestras de ácido fórmico, aun de calidad pro-análisis, que contienen sustancias volátiles que producen reacción cromática con la hidroxilamina. Es imprescindible ensayar el ácido, realizando una destilación en blanco, para comprobar esta causa de error que puede invalidar los resultados. Conviene emplear un ácido fórmico cuyo blanco represente un error inferior a 6 μg.

Cálculo

Las lecturas fotométricas se dan en microgramos de radical formilo, de acuerdo con la curva de titulación de ésteres fórmicos reproducida en la comunicación N° 8 de esta serie[11].

$$\text{Metoxilo } \% = \frac{\mu\text{g de formilo} \times 0{,}107}{\text{mg de pectina tomados}} + F.$$

F es el factor de corrección, pues el método da errores por defecto que oscilan entre el 3 y 5% del contenido teórico en metoxilo. Para obtener el por ciento de esterificación debe tenerse en cuenta que el ciento por cien de esterificación de la pectina es igual a 16,32% de metoxilo.

$$\text{Por ciento de Esterificación} = \frac{\%\text{ de metoxilo} \times 100}{16{,}32} =$$
$$= \text{Metoxilo } \% \times 6{,}12.$$

En el cuadro N° 1 se resumen algunos de los resultados obtenidos, con diversas pectinas comerciales y purificadas, nacionales y extranjeras.

Se han transcripto resultados obtenidos con pectinas de bajo contenido en metoxilo; que son las mas comunes de plaza y cuyo análisis, tomando 1 a 2 mg de muestra, alcanza el límite inferior para la valoración de los

radicales metoxilos con esta técnica. Menores dificultades presentan las pectinas con mayor porcentaje de metoxilo.

En general, los resultados obtenidos son inferiores a los logrados con la técnica de *Fellenberg*, lo que debe atribuirse a la mayor especificidad de la hidroxilaminolisis respecto de la acidimetría que incluye también a otros grupos acídicos que se liberan durante la hidrólisis de la pectina.

Cuadro Nº I. Valoración de metoxilo en pectinas

Pectina	Cantidad de pectina tomada en mg	Cantidad de formilo hallada en μg	Metoxilo obtenido %		Esterificación %	
			Hidroxil-aminolisis	Titrimetría	Hidroxil-aminolisis	Titrimetría
Cítrica	1,7	44	2,76	5,81	16,8	35,4
„	2,8	49	1,93	2,43	11,8	14,8
„	2,1	52	2,64	2,95	16,1	18,0
„	2,4	89	3,87	5,67	23,6	34,6
„	2,8	23	0,87	1,05	5,3	6,4
„	2,1	39	1,98	2,03	12,1	12,4
Manzana	2,4	73	3,25	3,05	19,8	18,6
„	2,2	73	3,55	3,70	21,7	22,2

La reproducibilidad de los valores oscila entre 5 y 10% por defecto para 20 μg de metoxilo y es algo inferior para cantidades comprendidas entre 20 y 40 μg. Los ensayos de recuperación efectuados con p-hidroxibenzoato de metilo, son satisfactorios de acuerdo con los resultados indicados en el cuadro. Nº 2. Los valores hallados pueden corregirse sumándole un 5% para compensar el error por defecto del método.

Cuadro Nº II. Ensayos de recuperación de metoxilo

Éster P-hidroxi-benzoato de metilo Cantidad tomada en μg	Metoxilo teórico en μg	Cantidad de metoxilo hallada en μg	Diferencia en μg
300	61	59	— 2
500	102	99	— 3
600	122	118	— 4
700	143	140	— 3

Conclusiones

Se indica una técnica para la microvaloración de radical metoxilo éster en pectinas, adaptada a muestras de 1 a 2 mg de pectina.

Los resultados son siempre inferiores a los obtenidos por saponificación y titulación acidimétrica, debiendo atribuirselos a una mayor especificidad del método propuesto.

Resumen

Se indica una microtécnica de valoración de metoxilos en pectinas, basada en la liberación del radical metilo éster por saponificación; en su conversión en formiato de metilo y en su simultanea destilación y recepción en hidroxilamina alcalinizada. El formiato de metilo se transforma así en ácido formohidroxámico, cuya determinación fotocolorimétrica se realiza como quelato férrico.

Estas operaciones requieren efectuar la hidrólisis de la pectina en tubo cerrado y a 100° C, y en tomar una alícuota del hidrolizado, que se pasa con un exceso de ácido fórmico al aparato de microdestilación, detallado en comunicaciones anteriores. El método permite operar con 1 a 3 mg de pectina y todas las operaciones insumen unas dos y media horas. La técnica presenta condiciones satisfactorias de especificidad, pudiendo interferir los radicales etoxilos, cosa poco probable, pues no son reconocidos como componente de la molécula de pectina. Los resultados obtenidos, comparados con los del método titrimétrico, son por lo general inferiores a éste y su reproducibilidad, verificada con ésteres metílicos, tiene errores por defecto de un 2 a 4%. La cantidad mínima de metoxilo valorado alcanza a 20 μg. La técnica que se indica, es una aplicacion particular de otra de carácter general, aplicable a la valoración de ésteres metílicos en sustancias orgánicas, que será motivo de otra futura comunicación de esta serie.

Zusammenfassung

Es wird ein Mikroverfahren zur Bestimmung der Methoxylgruppen in Pektinen angegeben, das auf der Freisetzung dieser Gruppen durch Verseifung, deren Umwandlung in Methylformiat und dessen Destillation in eine Vorlage von alkoholischem Hydroxylamin beruht. Das Methylformiat bildet damit Formhydroxamsäure, die als Eisen(III)-chelat kolorimetrisch bestimmt wird.

Die Hydrolyse des Pektins wird bei 100° C in einem verschlossenen Rohr ausgeführt. Einen aliquoten Teil des Hydrolysates läßt man in einem schon früher beschriebenen Mikrodestillationsapparat mit überschüssiger Ameisensäure reagieren. Das Verfahren eignet sich für 1 bis 3 mg Pektin und erfordert für alle Teiloperationen $2^1/_2$ Stunden. Seine Spezifität ist befriedigend, obwohl Äthoxyl stören kann. Dessen Einwirkung ist jedoch wenig wahrscheinlich, da es nicht als Bestandteil des Pektinmoleküls nachgewiesen ist. Die Ergebnisse des Verfahrens sind im allgemeinen niedriger als die Resultate volumetrischer Methoden. Die Reproduzierbarkeit wurde an Methylestern überprüft und zeigte einen Minusfehler von 2 bis 4%. Die Mindestmenge bestimmbares Methoxyl beträgt 20 μg. Das vorgeschlagene Verfahren ist eine spezielle Anwendung einer allgemein für die Bestimmung von Methylestern in organischen Substanzen anwendbaren Methode, die Gegenstand einer weiteren Mitteilung dieser Serie sein wird.

Summary

A micromethod is given for determining methoxyl groups in pectins. It is based of the liberation of these groups by saponification, conversion into methyl formate, and distillation of the latter into a receiver containing alcoholic hydroxylamine. The methyl formate reacts to give formhydroxamic acid, which is determined colorimetrically as iron(III) chelate.

The hydrolysis of the pectin is conducted at 100° C in a sealed tube. An aliquot part of the hydrolysate is brought into reaction with excess formic acid in a microdistillation apparatus that was described previously. The procedure is suitable for 1 to 3 mg pectin and requires $2^1/_2$ hours for all partial operations. The specificity is satisfactory, even though ethoxyl may interfere. However, this latter is not likely to be encountered since ethoxyl has not been shown to be a constituent of the pectin molecule. The results given by the procedure are in general inferior to those of volumetric methods. The reproducibility was tested on methyl esters and showed a minus error of 2 to 4%. The smallest amount of methoxyl which can be determined in this way is 20 μg. The method proposed here is a special application of a method which can be applied in general to the determination of methyl esters in organic substances, which will be the subject of a later paper in this series.

Résumé

On propose un procédé de microdosage des groupements méthoxyles dans les pectines, qui repose sur la libération de ces groupements par saponification de l'hydroxylamine alcoolique dans un appareil, sur leur transformation en formiates de méthyle et sur leur distillation. Le formiate de méthyle forme ainsi l'acide formhydroxamique que l'on dose par colorimétrie à l'état de chélate avec le fer-III.

On réalise l'hydrolyse de la pectine à 100° C en tube scellé. On fait réagir avec l'acide formique en excès, une partie aliquote de l'hydrolysat dans le micro-appareil de distillation déjà décrit. Le procédé convient pour 1 à 3 mg de pectine et la durée des opérations est de deux heures et demies. Sa spécificité est satisfaisante bien que le groupe éthoxyle puisse gêner. Son action est d'ailleurs peu vraisemblable, puisqu'il ne fait pas partie de la molécule de pectine. Les résultats du procédé sont en générale un peu plus bas que ceux des méthodes volumétriques servant à ce dosage. On a étudié la reproductibilité pour les esters méthyliques et l'on a mis en évidence une erreur par défaut de 2 à 4%. Les plus petites quantités de groupes méthoxyles que l'on puisse doser sont de 20 μg. Le procédé recommandé est une application particulière de méthodes applicables de façon générale au dosage des esters méthyliques dans les substances organiques. Ce sera l'objet d'une autre communication de cette série.

Bibliografía

[1] *Th. v. Fellenberg*, Mitt. Lebens. Hyg. **5**, 225 (1914); Biochem. Z. **85**, 45 (1918).

[2] *O. A. Guagnini* y *E. E. Vonesch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 372.

[3] *J. G. H. Kieser* y *E. F. Bryant*, Food Technol. **3**, 85 (1949).

[4] *M. Langejan*, Pharmac. Weekbl. **92**, 667 (1957).

[5] *T. S. Ma*, Analyt. Chemistry **32**, 80 R (1960).

[6] *A. P. Maters* y *M. J. Pro*, Analyt. Chemistry **27**, 1662 (1955).

[7] *P. B. Myers* y *G. L. Baker*, University of Delaware Agricultural Station. Bulletin N° 187. Technical N° 15. Newark, Delaware, U. S. A. 1934.

[8] *P. B. Owens*, *A. D. McCready* y col., Methods Used at Western Laboratory for Extraction and Analysis of Pectic Materials. Western Regional Research Laboratory. Albany. California. U. S. A. AIC-340. June 1952.

[9] *K. Paech* y *M. V. Tracey*, Moderne Methoden der Pflanzenanalyse. Vol. II. Berlin: Springer-Verlag. 1955. p. 226.

[10] *K. D. Tressler* y *M. A. Joslin*, Fruit and Vegetable Juice Production. New York: The Avi Publ. Co. Inc. 1954. p. 742.

[11] *E. E. Vonesch* y *O. A. Guagnini*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 134.

[12] *E. E. Vonesch* y *O. A. Guagnini*, Anal. Asoc. Quim. Arg. **48**, 117 (1960).

[13] *S. Zeisel* y *R. Fanto*, Z. landw. Versuchswesen in Österreich **1**, 729 (1902).

Coal Constitution Laboratory, Department of Mining and Minerals Engineering, The University, Edgbaston, Birmingham, 15

Micro-Scale Separation of Mixtures of Acids Using Ion-Exchange Resins

By

G. J. Lawson and **J. W. Purdie**

With 3 Figures

(Received November 30, 1960)

In the course of work on complex mixtures of carboxylic acids resulting from oxidative degradation, a rapid method was needed for determining the complexity of the mixtures, for assessing the suitability of various anion-exchange resins for macro-scale separations, and for determining the order of elution of known acids from these resins. Paper chromatography alone was limited in its scope because many acids, although differing in structural type and basicity, were observed to have similar R_f values. An apparatus has been described[1] for the elution of an ion-exchange column on a semi-micro scale with uniform eluant, and the separation has also been reported[2] of small quantities of acids on columns of silica gel. We have found that a uniform eluant allows considerable spreading and "tailing" of the zones containing acids which are only slowly eluted; ion-exchange resins appear to be preferable to silica gel because of the extreme simplicity and reproducibility with which columns may be prepared.

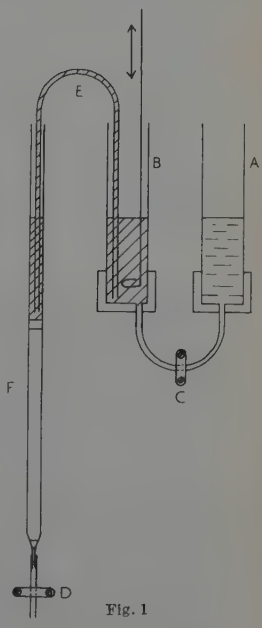


Fig. 1

In the present method the acids were absorbed on Dowex 1–x 2 or Dowex 1–x 10 anion-exchange resins and eluted by gradient

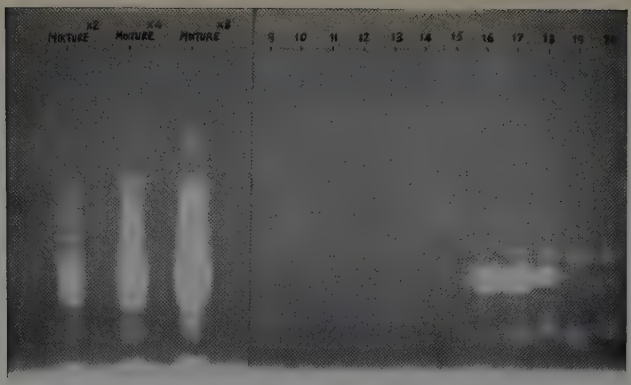


Fig. 2a

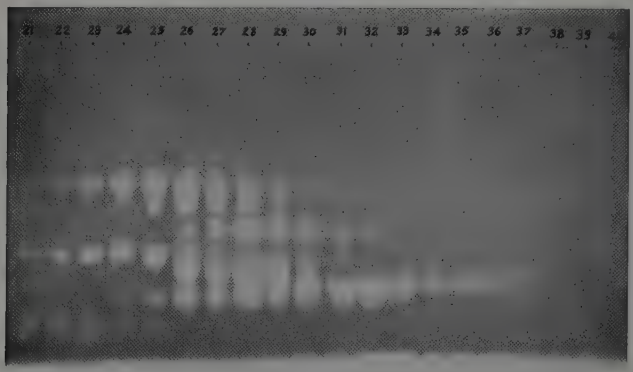


Fig. 2b

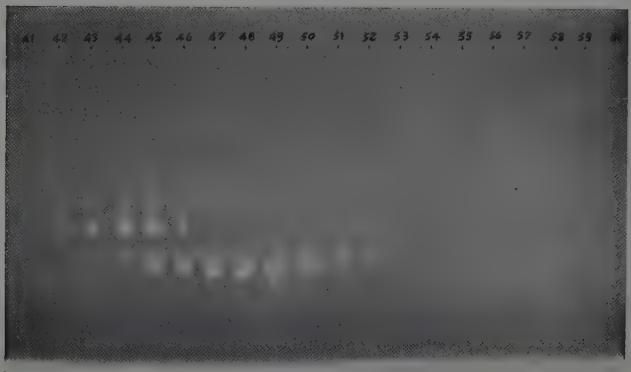


Fig. 2c

elution with formic acid (0–90 per cent), the effluent being collected on paper for examination by paper chromatography. The system used to produce the gradient was similar to that described by *Bock* et al.[3] The apparatus used for the elution of the micro column is illustrated in Fig. 1. The column, *F*, was 1.5 mm in diameter and contained a bed of resin (100 to 200 mesh) 100 mm long between two plugs of cotton wool. The reservoirs *A* and *B* were 8 mm in diameter and had polythene bottoms connected by polythene capillary tubing. The separations were carried out as follows.

With the clip *C* closed, 90 per cent formic acid (1 ml) was placed in the reservoir *A* and water (1.1 ml) in reservoir *B*. The mixture of acids to be examined was run into the column and the clip *D* was adjusted to give a flow rate such that the effluent could be collected on filter

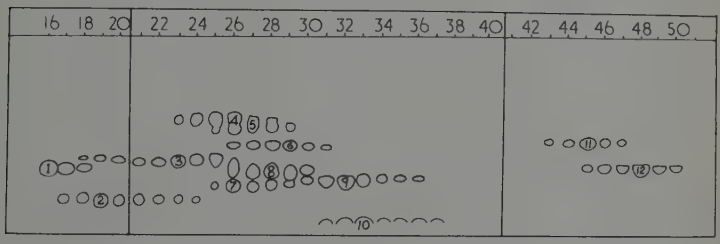


Fig. 3

paper for examination by paper chromatography. The capillary syphon, *E*, was filled with water and placed in position. Stirring was commenced, the clip *C* was opened and fractions were collected at 2-cm intervals along a line ruled 3 cm from the edge of a sheet of Whatman No. 1 filter paper (25 × 40 cm). For each fraction a spot 1 cm in diameter was collected, dried with a stream of warm air, and re-spotted twice more. The time required for a complete separation was one to two hours.

In a typical separation, illustrated in Figs. 2 and 3, a mixture was used which contained 200 μg of each of twelve acids in a total volume of 0.2 ml of water. The papers were irrigated with a solvent containing ethyl acetate, acetic acid, and water (2 : 1 : 1), sodium acetate (0.05 per cent), and an incorporated indicator (bromophenol blue, 0.015 per cent), according to the method of *Hartley* and *Lawson*[4]. The solvent was allowed to ascend about 20 cm (four hours). The order in which a series of acids is eluted from an ion-exchange resin under standard conditions is characteristic of these acids, as are also their R_f values in paper chromatography; these characteristics having been determined in previous experiments the components of the mixture could readily be distinguished and identified as follows:

Table I

Chart No. (Fig. 3)	Acid	R_f Value	Fractions
1	Glycollic	0.66–0.72	16–18
2	Succinic	0.80–0.87	17–24
3	*DL*-Malic	0.61–0.67	18–26
4	*meso*-Tartaric	0.39–0.46, 0.48–0.52	22–26
5	*DL*-Tartaric	(0.43)–0.47–0.52	27–29
6	Citric	0.54–0.59	26–32
7	Propane-1,2,3-tricarboxylic	0.74–0.80	25–29
8	Diglycollic	0.67–0.74	26–30
9	Malonic	0.72–0.78	29–37
10	Ethyl malonic	0.93–	31–38
11	Tartronic	0.40–0.47, 0.52–0.57	42–47
12	α-Ketoglutaric	0.65–0.70	44–52

The chromatogram of the initial mixture, shown for comparison, indicates the limitations of paper chromatography used alone with a mixture of this complexity.

Separations using mixtures containing 100 μg and 50 μg of each component have also been carried out successfully. Since, however, the limit of the sensitivity of the paper chromatographic method used was about 10–20 μg, separations of mixtures containing less than 50 μg of each acid were not practicable. However, separation of particular acids which may be detected on paper by more sensitive techniques, e. g. keto acids[5], could be carried out using quantities smaller than 50 μg. The results illustrated were completely reproducible.

The method is simple and rapid and could be used for the following purposes:

1. The identification of the components in a mixture of acids.
2. Determination of the suitability of particular ion-exchange resins for the separation of an unknown mixture on a macro scale.
3. Determination of the order in which standard acids are eluted from particular ion-exchange resins.
4. Determination of the presence or absence of a particular acid in reaction products.

Acknowledgment

Grateful acknowledgment is made to Professor *S. G. Ward*, Head of the Department of Mining and Minerals Engineering, and to Dr. *R. D. Hartley*, for their interest and advice.

Summary

Mixtures of carboxylic acids, containing about 200 μg of each, may be fractionated by gradient elution from micro-columns of ion-exchange

resins. The fractions are collected successively on filter paper and further separated by paper chromatography. Using this method the components of a mixture of twelve acids were readily identified.

Zusammenfassung

Gemische von je etwa 200 μg Carbonsäuren lassen sich durch stufenweise Elution aus Mikrosäulen von Ionenaustauscherharzen fraktionieren. Die Eluatfraktionen werden nacheinander auf Filterpapier gesammelt und dann papierchromatographisch weiter getrennt. Mit Hilfe dieses Verfahrens gelang es gut, die Komponenten eines aus 12 Säuren bestehenden Gemisches zu identifizieren.

Résumé

On peut fractionner des mélanges d'acides carboxyliques, contenant environ 200 μg de chaque acide, par élution graduelle sur des microcolonnes de résines échangeuses d'ions. Les fractions sont successivement recueillies sur papier filtre et séparées ensuite par chromatographie sur papier. Par cette méthode, on a identifié rapidement les constituants d'un mélange de douze acides.

References

[1] *B. Drake*, Nature (London) **160**, 602 (1947).
[2] *D. S. Kinnory*, *Y. Fakeda*, and *D. M. Greenberg*, J. Biol. Chem. **212**, 379 (1955).
[3] *R. M. Bock* and *Nan-Sing Ling*, Analyt. Chemistry **26**, 1543 (1954).
[4] *R. D. Hartley* and *G. J. Lawson*, J. Chromatography **4**, 410 (1960).
[5] *F. Dobinson*, Nature (London) **183**, 675 (1959).

Albright & Wilson (Mfg) Ltd., Research Department Oldbury, England

A Method of General Applicability for the Micro Determination of Chlorine, Bromine and Iodine

By

S. Greenfield, R. A. D. Smith, and **I. L. Jones**

With 6 Figures

(Received October 3, 1960)

When applying conventional methods for the micro determination of halogen to compounds containing carbon, phosphorus and nitrogen, difficulties were encountered. The method of *Schöberl*[1] achieved only partial oxidation of some samples and the unchanged compound or its pyrolysis products distilled through the combustion tube; furthermore, any phosphorus pentoxide formed blocked the quartz frits. The substitution of oxygen for air showed further sources of error, namely, the tendency for the oxyhalide and halogen to pass through the absorbing system without being absorbed. This suggested that a closed system such as that of *Schöniger*[2] might offer a solution to the problem. However, it was our experience that incomplete combustion again occurred when this technique was applied to compounds containing carbon, nitrogen, phosphorus linkages and was therefore not of general applicability. Another closed system, that of *Otter*[3] was found to be successful; the compounds were fully oxidised and the halogen completely absorbed. It was, however, inconvenient in use since it was necessary to dry the platinum contacts and the apparatus after each determination.

It was decided to retain the convenience of a combustion tube, together with combustion in oxygen using the platinum contacts recommended by *Pregl*[4] and used by *Otter*[3], and couple these with a closed absorption system. The procedure used by *Cotten*[5] for the macro determination of carbon in steel, in which the products of combustion are drawn into an evacuated flask, seemed to be a suitable closed system.

Initial attempts to complete the determination by means of a scaled down Volhard titration met with indifferent success. This indicated that an electrometric finish was preferable to the use of indicators.

Previous experience with potentiometric titrations using a Ag-calomel/$NaNO_3$ cell suggested that this would not be suitable for the titration of very dilute solutions of halides. Therefore, it was decided to experiment with the amperometric titration[6–10] using a dropping mercury electrode, despite previous adverse criticism of this method[9].

Experimental

To obtain the optimum applied voltages for the amperometric titrations, polarograms for Cl^-, Br^-, I^- and Ag^+ were prepared using a Cambridge Voltamoscope.

Standard solutions of the potassium salts of each halide were prepared containing 1 mg Cl^-, 2 mg Br^- and 3 mg I^- per 20 ml, respectively.

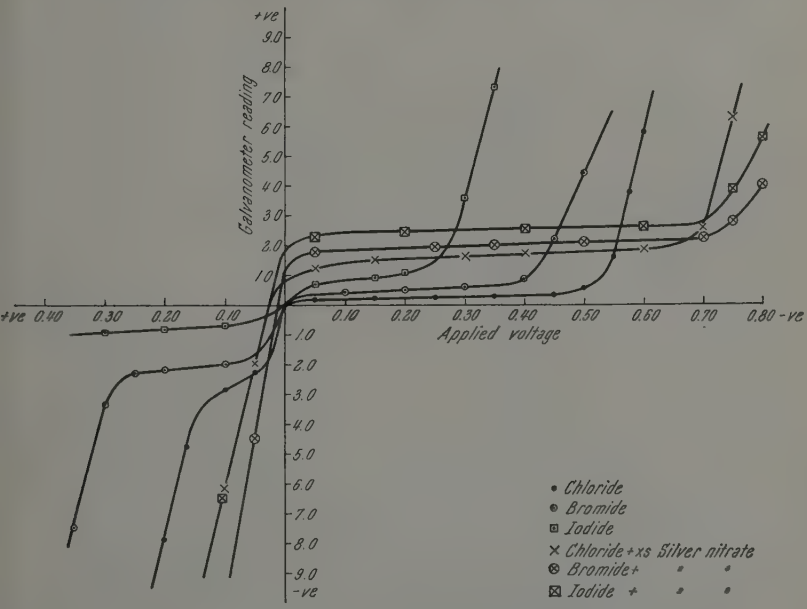


Fig. 1. Polarograms of Chloride, Bromide, Iodide Using Quiet Mercury Pool

In each case a 20-ml aliquot of the standard halide solution was taken, to this was added 5 ml of 20% *v/v* nitric acid and 1 ml of 2.5% *w/v* gelatin solution and the whole was diluted to 40 ml with distilled water. These amounts approximate to the amount of halide that would be present following the combustion of 5 mg of an organic halogen compound.

The polarograph was set at zero centre scale with zero applied voltage, and polarograms were run from + 0.35 V to — 0.8 V versus, in the one case, the quiet mercury pool and in the other, a calomel/saturated sodium nitrate electrode. These polarograms were then repeated in the presence of an excess of silver nitrate, which was added after the polarograph had been set at zero centre scale with zero applied voltage in the presence of the potassium halide. In all cases the solutions were de-

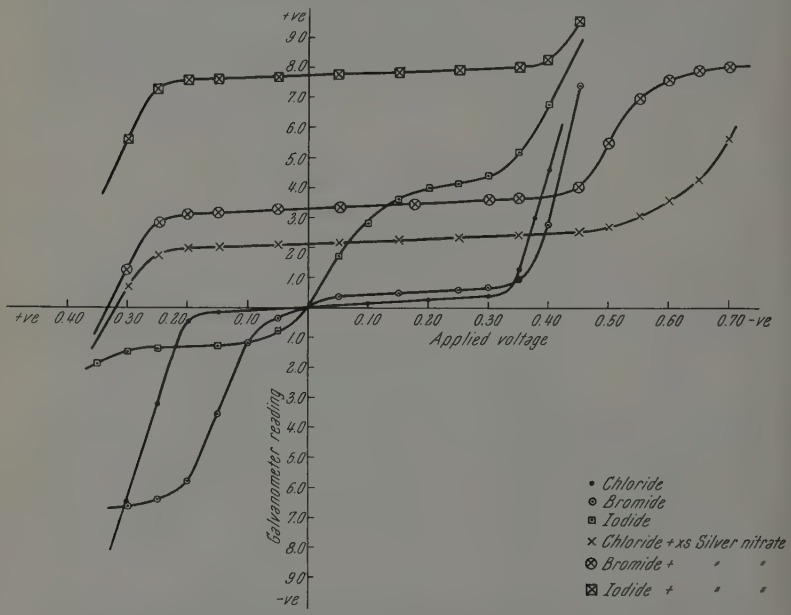


Fig. 2. Polarograms of Chloride, Bromide, Iodide Using Calomel/Saturated Sodium Nitrate Electrode

oxygenated with oxygen-free nitrogen. The polarograms are shown in Fig. 1 and 2.

It was decided to use the quiet mercury pool as the anode for the titration of single halides since it is more convenient and is less likely to introduce impurities into the test solution than the calomel/saturated sodium nitrate electrode. An applied voltage of — 0.15 V was chosen, at which potential the end point of the titration would be marked by a cell current increase from the residual current plateau of the halide to that of the silver.

Various amounts of the standard halide solutions in 40 ml of a solution containing 5 ml 20% *v/v* nitric acid + 1 ml 2.5% *w/v* gelatin solution + 2 ml 2% *v/v* hydrazine sulphate solution were titrated with 0.01 *N* silver nitrate solution with the conditions as stated above. The recoveries when corrected for blank (distilled water and reagents) were 99–101% at levels of 0.25–2.0 mg Cl^- and Br^- and 0.5–3.0 mg I^-. Typical titration curves are shown in Fig. 3.

It was decided to explore the method fully and to ascertain if it would apply to mixtures of two and even three of the halides.

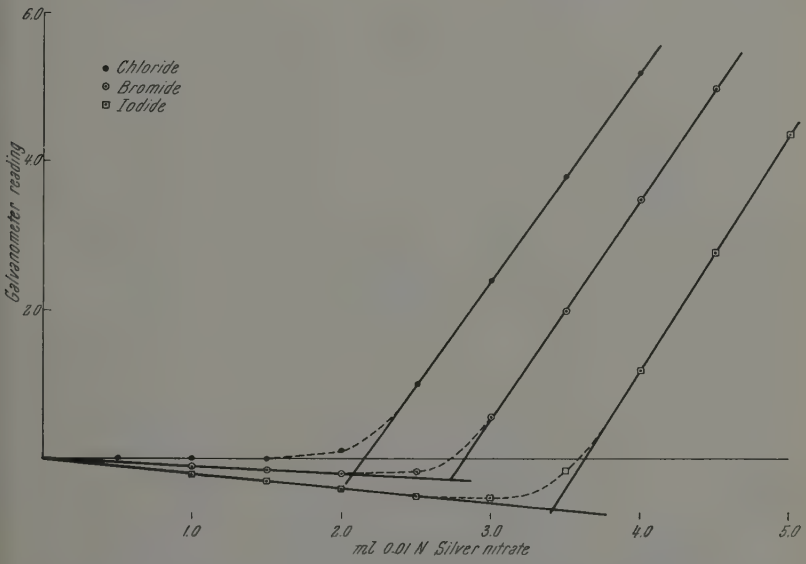


Fig. 3. Typical Titration Curves for Chloride, Bromide, Iodide Using Quiet Mercury Pool

When titrating mixtures of the halides it was found necessary to use the calomel/saturated sodium nitrate electrode as this gave increased sensitivity (see Fig. 2). This enabled mixtures of Cl^- and Br^- and Cl^- and I^- to be titrated using the same procedure and applied voltage as for single halides but titrating to two inflexions as is shown in Fig. 4.

In order to determine I^- in the presence of Br^- and Cl^- it was found necessary to titrate the I^- in ammoniacal solution at + 0.15 V and then complete the determination of the other two halides by titrating in acid solution with an applied voltage of — 0.15 V as before. This is shown in Fig. 5. The recoveries were the same as for the single halides.

It must be pointed out that after titrating I^- in ammoniacal solution there is always a small excess of silver nitrate present and hence, very small amounts of Br^- in the presence of large or small amounts of I^- cannot be determined. A fifty-fold excess of sulphuric or phosphoric acid had no effect on the titration.

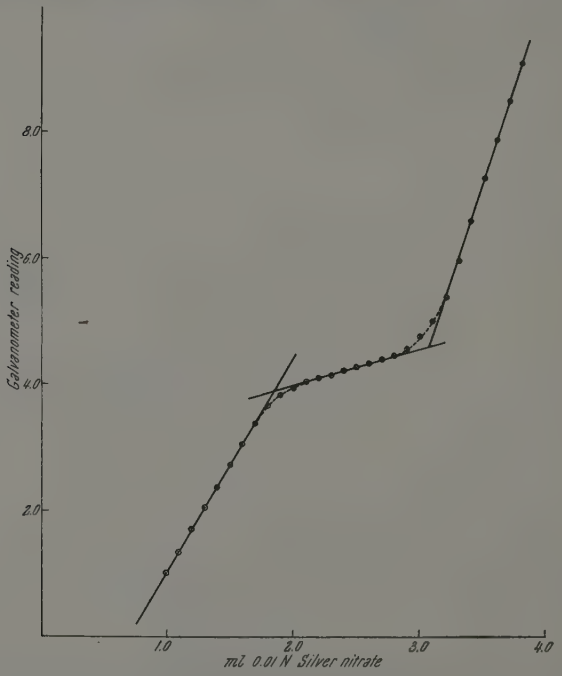


Fig. 4. Typical Titration Curve for Chloride + Bromide or Chloride + Iodide, Using Calomel/Saturated Sodium Nitrate Electrode

The apparatus used for the combustion is shown in Fig. 6. It consists of an electric furnace (*A*) operating at a temperature of 850–900° C (the heating area being large enough to cover completely the platinum contacts), and a quartz tube (*B*) 48 cm long, 0.8 cm i. d. with a standard B 10 joint at one end and a sidearm 1.5–2 cm from the other. The quartz tube contains two platinum contacts (*C*) and two plugs of quartz wool (*D*). It is fitted with a B 10 adaptor (*E*) having a tap (lubricated with 90% phosphoric acid and *NOT* grease) and a B 19 joint onto which a 250-ml flask (*F*) (also fitted with a B 19 joint) fits.

The flask, which is evacuated before use, draws oxygen from a constant head device (*G*) via a bubble counter (*H*) and a capillary (*I*). The constant head operates at approximately 4 ins. of water and the flow rate, which is controlled by the 8–10 cm length of thermometer capillary tubing, is such that the evacuated flask is filled with oxygen in 40–50 minutes.

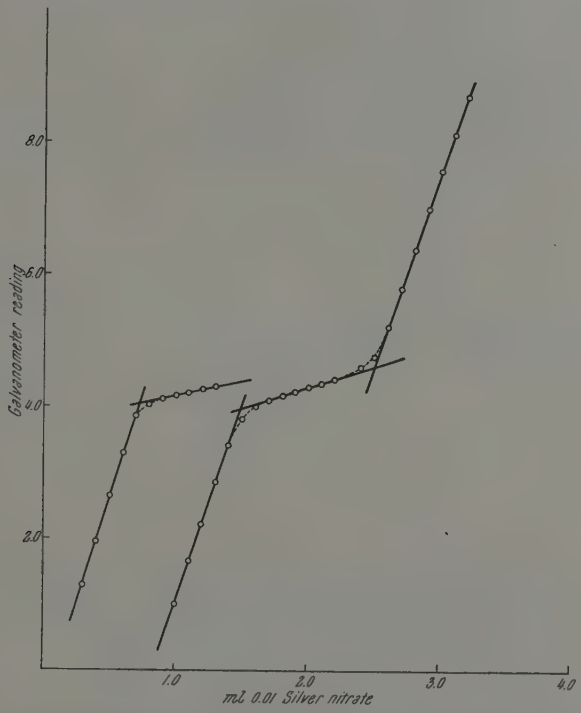


Fig. 5. Typical Titration Curves for Chloride, Bromide and Iodide in Admixture Using Calomel/Saturated Sodium Nitrate Electrode

In addition, a titration cell suitably darkened to exclude light and fitted with a calomel/saturated sodium nitrate electrode via a 4% *w/v* Agar/saturated sodium nitrate bridge is necessary.

Initial experiments showed that potassium metabisulphite solution or hydrogen peroxide solution could be used as the absorbing solution. However, using potassium metabisulphite solution, it was found extremely difficult to remove the last traces of sulphur dioxide, which interferes with the titration. Therefore, hydrogen peroxide solution was chosen

as the absorbing solution, since the excess could be destroyed easily by boiling after the addition of sodium hydroxide.

Reagents Required

1. Absorption Solution: 45% *v/v* aqueous 100 volume hydrogen peroxide.

2. Sodium Hydroxide solution: 2.0% *w/v* aqueous solution. Store in a polythene bottle.

3. Hydrazine Sulphate solution: 2.0% *w/v* aqueous solution.

4. Nitric acid: 20% *v/v* aqueous solution.

5. Gelatine solution: 2.5% *w/v* aqueous solution. This solution must be prepared daily.

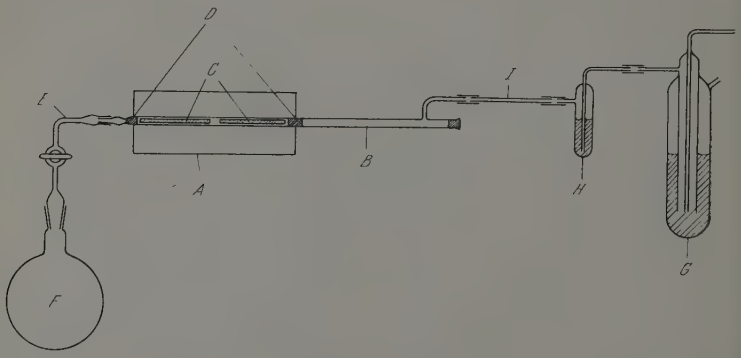


Fig. 6. Combustion Apparatus

6. Ammonium Hydroxide: 20% *v/v* aqueous solution.

7. Silver Nitrate solution: 0.01 *N* aqueous solution. Store in an amber bottle.

8. Methyl Orange: 0.02% *w/v* aqueous solution.

Method

Single Halides

1. Charge the receiving flask with 10 ml of the hydrogen peroxide solution, evacuate on a water pump and attach to the end of the combustion tube.

2. Place the sample (3–5 mg) contained in a platinum boat (in a capillary if liquid), about 10 cm from the main furnace. Close the combustion tube and open the tap on the receiver.

3. Burn the sample slowly using a micro burner, taking between 5 and 10 minutes to reach the main furnace. Finally, burn down the tube using a Teclu or Meker burner. The whole combustion procedure takes about 15 minutes.

4. Gently heat the cone portion of the tap on the receiver to drive all moisture (and iodine if present) into the receiver. Sweep for 15 minutes.

5. Open the combustion tube to the air and close the tap on the receiver. Remove the receiver from the apparatus and shake for 3–5 minutes.

6. Add 5 ml of 2% *w/v* sodium hydroxide through the tap and shake for a further 1 minute with occasional venting. Rinse the tap and inlet tube into the flask with about 15 ml of distilled water, boil to remove all hydrogen peroxide and concentrate to about 10 ml.

7. Cool, add 1 drop of methyl orange, 2 ml of 2% *w/v* hydrazine sulphate solution and acidify by the dropwise addition of 20% nitric acid.

8. Wash the solution into the titration cell, add 1 ml 2.5% *w/v* gelatin solution and dilute to 35 ml.

9. Add 5 ml of 20% *v/v* nitric acid and de-oxygenate for 5 minutes with oxygen free nitrogen, turn off the nitrogen and adjust the galvanometer zero to centre scale. Titrate with 0.01 *N* silver nitrate solution using a quiet mercury pool as anode with an applied voltage of — 0.15 V at a sensitivity of $^1/_5$.

10. Plot galvanometer reading for 0.5-ml increments of 0.01 *N* silver nitrate solution added, all readings being taken with the nitrogen turned off.

Chloride with Bromide or Iodide

The method is as for single halides excepting that an applied potential of — 0.15 V with reference to a calomel/saturated sodium nitrate solution is used at a sensitivity of $^1/_2$, titrating to the second inflexion.

Chloride, Bromide and Iodide in admixture

The method is as for single halides up to No. 8.

9. De-oxygenate for 5 minutes with oxygen free nitrogen, then make alkaline by dropwise addition of 20% *v/v* ammonium hydroxide solution and add 2 ml in excess. Turn off the nitrogen and adjust zero to centre scale.

10. Titrate with 0.01 *N* silver nitrate solution using an applied voltage of + 0.15 V (with reference to the calomel/saturated sodium nitrate electrode) at a sensitivity of $^1/_2$, to the first inflexion.

11. Add 5 ml 20% *v/v* nitric acid, stir for 2–3 minutes with nitrogen and continue the titration to the second and third inflexions with an applied voltage of — 0.15 V at a sensitivity of $^1/_2$.

12. Plot galvanometer reading against 0.2-ml increments of 0.01 *N* silver nitrate solution added, all readings being taken with the nitrogen turned off.

In all cases the titrations are corrected for a chloride blank on the same reagents and distilled water as used in the test, the titration being carried out in the same manner as that used for the test.

Results

In order to ascertain the accuracy and precision of the method, ten determinations were made on each of a number of known high purity samples. The results of these determinations are shown in Table I.

Table I

Standard	% Halogen Present	% Halogen Found Mean of 10	Standard Deviation	Bias	Standard Deviation of the Bias
p-Cl · C_6H_4 · COOH	22.62	22.61	0.08	— 0.01	0.03
p-Br · C_6H_4 · COOH	39.75	39.92	0.17	+ 0.17	0.06
o-I · C_6H_4 · COOH	51.17	51.14	0.18	— 0.03	0.06
CCl_4	92.2	91.96	0.22	— 0.24	0.10
$(PNCl_2)_3$	61.12	61.19	0.11	+ 0.07	0.05

In Table II are shown a number of results obtained on research samples.

Table II

Sample	% Halogen Theoretical	% Halogen Found
$P_3N_3(C_6H_2Cl_3O)_3 \cdot Cl_3$	51.3	51.3 51.0 51.3 51.6 51.2
$(C_3H_6ClO)_3 \cdot PS$.....	31.0	30.8 30.7 30.7
$(C_3H_5Cl_2O)_3 \cdot P$	51.3	51.7 51.6
$(C_3H_5Cl_2O)_3 \cdot PO$.....	49.4	49.2 49.0
$(C_6H_5)_2 \cdot PCl$	16.1	16.1 16.0
$(C_6H_5)_3 \cdot CH(CH_3)_2 \cdot PBr$	20.7	20.0 20.2

(Continuation of table II)

Sample	% Halogen Theoretical	% Halogen Found
$C_6H_5 \cdot CHBr_2$	64.0	64.2 64.5
$P_3N_3Cl_4(C_6H_5)_2$	32.9	33.1 33.0
$(C_6H_5)_3 \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot P \cdot Cl$	9.16	9.1 9.2
.....	19.9% Br	19.1 19.3
	31.6% I	32.0 31.9
.....	23.5% Br	23.0 22.9
	37.35% I	37.8 37.3
....	8.13% Cl	8.1 8.0
	18.3% Br	17.7 17.6
	29.1% I	29.3 29.3

Summary

A method is described for the combustion of halogen containing organic compounds in milligram quantities in a closed system. It has been found to have greater applicability than existing techniques. After combustion the halogen is determined by an amperometric titration, which permits the determination of Cl^-, Br^- and I^- either singly or in admixture. The accuracy is probably better than existing micro methods for single halides and comparable with these methods for mixed halides.

Zusammenfassung

Eine Methode zur Verbrennung von Milligrammengen halogenhaltiger organischer Verbindungen im geschlossenen System wurde beschrieben. Sie hat einen größeren Anwendungsbereich als bisher bekannte Verfahren. Nach der Verbrennung wird das Halogen durch eine amperometrische Titration bestimmt, womit Chlorid, Bromid und Jodid sowohl einzeln wie in Gemischen bestimmt werden können. Die Genauigkeit scheint besser zu sein als bei bekannten Mikromethoden für die Bestimmung einzelner Halogene und etwa gleich gut wie bei Methoden zur Analyse von Halogengemischen.

Résumé

On décrit une méthode de combustion en vase clos, des composés organiques contenant des halogènes en quantités de l'ordre du milligramme. Cette

méthode a été trouvée comme ayant un domaine d'applications plus grand que celui des techniques existant déjà. Après combustion, l'halogène est dosé par titrage ampérométrique, ce qui permet le dosage de Cl^-, Br^- et I^- isolés ou en mélange. La précision est probablement meilleure que celle des microméthodes existant pour les halogénures isolés et comparable à celle de ces méthodes pour les mélanges d'halogénures.

References

[1] *A. Schöberl*, Angew. Chem. **50**, 334 (1937).
[2] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 44, 123.
[3] *I. K. H. Otter*, Nature **182**, 393 (1958).
[4] *F. Pregl*, Quantitative Organic Micro Analysis. London: Churchill. 1951.
[5] *J. B. Cotten*, Analyst **70**, 466 (1945).
[6] *H. A. Laitinen* and *I. M. Kolthoff*, J. Physical. Chem. **45**, 1079 (1941).
[7] *H. A. Laitinen*, *W. P. Jennings*, and *T. D. Parks*, Analyt. Chemistry **18**, 355, 358 (1946).
[8] *I. M. Kolthoff* and *P. K. Kuroda*, Analyt. Chemistry **23**, 1304, 1306 (1951).
[9] *I. M. Kolthoff* and *J. J. Lingane*, Polarography, 2nd Ed. Vol. 2, 940.
[10] *I. M. Kolthoff* and *J. T. Stock*, Analyst **80**, 860 (1955).

Aus den Forschungsabteilungen/Mikroanalytisches Laboratorium
der E. Merck A. G., Darmstadt

Ein einfacher und handlicher Apparat zur Erzeugung reinsten Kohlendioxyds für die Stickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl

Von

M. Hochenegger

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Oktober 1960)

Die Herstellung reinsten Kohlendioxyds für die Stickstoffbestimmung nach *Dumas* erfolgt durch Freisetzung aus festen Carbonaten mit Säuren[1-10], durch thermische Zersetzung von Carbonaten[11-13], aus Carbonatlösungen durch Säureeinwirkung[14-23] oder man läßt festes Kohlendioxyd allmählich vergasen[24-27]. Auch die unmittelbare Entnahme aus Druckflaschen wurde empfohlen[28].

In unserem mikroanalytischen Laboratorium benutzten wir seit Jahren die von *Reihlen*[18] angegebenen CO_2-Entwickler, doch schien uns die große Aufmerksamkeit erfordernde Entleerung dieses Gerätes und seine nicht ganz einfache Beschickung mit Carbonatlösung und Säure, die nach *Reihlen* etwa 2 Tage benötigt, nachteilig. Bei uns war für die Bereitstellung von drei Geräten jeweils eine Arbeitskraft einen Tag lang beschäftigt. Dabei konnte es sich ereignen, daß der Inhalt eines Apparates (wohl infolge Undichtheit) heftig zu reagieren begann, wobei das Quecksilber trotz Fritte (s. Abbildung bei *Reihlen*[18]) aus dem Überdruckventil herausgeschleudert wurde.

Kohlendioxydschnee gibt zwar einwandfreie Mikroblasen, jedoch wurde von dessen Verwendung wieder abgegangen: Ein 1-l-Dewar-Gefäß mit einer entsprechenden Kapillare als Druckausgleich[27] ergab einen Gasdruck von 175 cm Wassersäule. Bereits nach zweitägigem Gebrauch war der Druck, obwohl das Dewar-Gefäß noch halb voll war, auf 50 cm abgesunken. Eine Stickstoffbestimmung dauerte damit das Doppelte der normalen Zeit.

Der CO_2-Entwickler von *Childs* und *Moore*[22] wurde nachgebaut, wobei das Quecksilberüberdruckventil nach einem Vorschlag von *Poth*[15] in die obere Kugel verlegt wurde. Es zeigte sich, wie auch bei der Apparatur nach *Reihlen*[18], daß jeder in die Hydrogencarbonatlösung fallende Schwefelsäuretropfen so viel Kohlendioxyd erzeugt, daß die Säure aus dem Tropfrohr zurückgedrängt und das entstehende Gas durch die Säure hindurch in den Gasraum der oberen Kugel gedrückt wird und somit für den beabsichtigten Zweck verloren geht. Deshalb wurde ein Gasreservoir eingebaut, das 75 bis 100 cm³ CO_2 speichern und doch noch seiner Bestimmung zuführen kann. Bei sehr heftiger Reaktion kommt es auch vor, daß das entstehende CO_2 die Säure aus dem Gasreservoir zurückdrängt. Wird dabei der durch die Höhe der Quecksilbersäule vorgegebene Druck (10 bis 15 cm) überschritten, so tritt Druckausgleich durch das Quecksilberventil hindurch ein. Jodkohle[29], die sich zwischen zwei G-4-Glasfrittenplatten in einem mit Krönigschem Glaskitt verbundenen Aufsatz befindet, schützt vor dem Herausspritzen von Quecksilber bzw. Entweichen von Quecksilberdämpfen. Selbst bei sehr heftiger Reaktion bewährt sich diese Einrichtung.

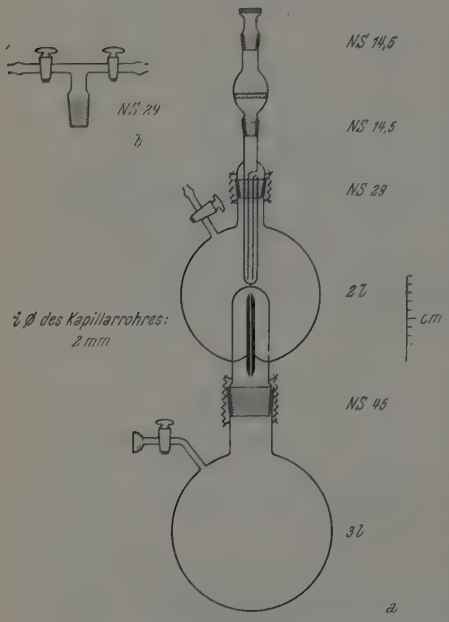


Abb. 1

Am oberen Kolben befindet sich noch ein kleiner Hahn mit einem Gummigebläse.

Füllen der Apparatur

Reagenzien: Kaliumhydrogencarbonat puriss. DAB 6;
Schwefelsäure puriss. DAB 6;
Leitungswasser (!).

Der untere Kolben steht auf einem Korkring auf der Bodenplatte eines Stativs. Zur Bereitung der Carbonatlösung werden 0,9 kg Kalium-

hydrogencarbonat in den Kolben gegeben und in 2 l Leitungswasser in der Wärme gelöst. Der obere Kolben wird nach Reinigung und Fetten der Schliffe (Leybold Hochvakuumfett P oder ein anderes zähes Fett) auf den unteren aufgesetzt und mit Federn festgehalten. Glaskitt ist unnötig und erschwert das Auseinandernehmen. Der obere Kolben wird mit einer Klemme am Stativ festgehalten. Zur Bereitung der Schwefelsäure werden 250 ml Schwefelsäure in dünnem Strahl unter Umschwenken in 250 ml Leitungswasser eingegossen*.

Ist diese Mischung abgekühlt, so wird sie in den oberen Kolben eingefüllt. Der Teil *b* (s. Abb.) wird aufgesetzt und an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Nach Öffnen des Hahnes zum Vakuum hin wird die Luft aus beiden Kolben entfernt, wobei sie aus dem unteren durch die Schwefelsäure hindurch in den oberen entweicht. Nach etwa 15 Minuten wird der Hahn geschlossen und der gegenüberliegende langsam geöffnet. Durch Einströmen von Luft füllt die Säure das Reservoir und tropft in die Carbonatlösung. In diesem Augenblick wird der Hahn geschlossen und das Ende der Reaktion abgewartet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis Druckausgleich eingetreten ist. Teil *b* wird entfernt und das bereits mit Quecksilber gefüllte Überdruckventil mit aufgekittetem Jodkohleaufsatz wird nach Fetten der Schliffe angeschlossen und mit Federn gesichert.

Um die Apparatur in Tätigkeit zu setzen, wird mit dem Handgebläse so lange Luft in die obere Kugel gepumpt, bis das Ventil durch „Blubbern" den erreichten Maximaldruck anzeigt. Mikroblasen erscheinen bei einer bereits in Gebrauch gewesenen Apparatur praktisch sofort. Ist das Kohlendioxyd nach einigen Minuten noch nicht luftfrei, so ist das Evakuieren zu wiederholen.

Das Einpumpen von Luft in die obere Kugel hat keinen Einfluß auf die Güte der Mikroblasen, es findet also keine bemerkenswerte Diffusion von Luft in die Schwefelsäure statt.

Entleeren der Apparatur

Ist das Carbonat verbraucht, so wird zuerst vorsichtig das Überdruckventil gelüftet (CO_2 bläst ab) und beiseitegestellt. Nach Lösen der Federn und der Klemme wird der obere Kolben entfernt und am besten auf den Ring eines Dreifußes gestellt. Der Inhalt des unteren Kolbens wird verworfen und der Kolben kann neu beschickt werden. Die im oberen Kolben befindliche Schwefelsäure wird durch neue ergänzt, aber höchstens bis zur Höhe des Eintropfrohres. Dann wird der Apparat wieder zusammengestellt.

* Das Gemisch kommt beinahe zum Sieden, wodurch die im Wasser gelöste Luft vertrieben wird. Ein Auskochen (!) dieser Lösung und Erkaltenlassen im CO_2-Strom ist völlig unnötig[2,18].

Während des Betriebes kommt es zur Schichtenbildung im unteren Kolben. Um diese zu beseitigen, ist bei Dauerbetrieb zu empfehlen, jede Woche durch Umschwenken des Apparates für Durchmischung zu sorgen.

Wir haben Kohlendioxydentwickler dieser Art etwa 2 Monate im Routinebetrieb laufen, bis eine Neufüllung nötig ist.

Diskussion

Mikroblasen gelten als hinreichend klein, wenn ihr Durchmesser unter der Lupe betrachtet nicht mehr als etwa $^1/_5$ eines Teilstrichabstandes beträgt[30]. Mit der oben beschriebenen Apparatur werden Mikroblasen gewonnen, von denen etwa zehn auf einen Teilstrichabstand gehen.

An Blindwerten wurden gemessen:

Versuchsdauer	Blasenfolge	Volumen im Azotometer	
		total	in 15 min
5,0 Stunden	10 pro Sekunde*	0,04	0,002
6,4 Stunden	10 pro Sekunde	0,06	0,002

* Im Rahmen einer Analyse ist die Blasenfolge natürlich wesentlich geringer.

Diese Gasvolumina fallen in den Bereich der Ablesegenauigkeit und sind völlig zu vernachlässigen.

Der Apparat bietet folgende Vorteile gegenüber ähnlichen, bereits bekannten:

1. Von dem gebildeten Kohlendioxyd geht nichts verloren, alles wird als Spülgas verwendet.
2. Ein Herausspritzen von Quecksilber ist unmöglich.
3. Der Apparat ist handlich und einfach zu füllen bzw. zu entleeren.
4. Die Verwendung von p. a.-Reagenzien ist unnötig.
5. Er kann von jedem geübten Glasbläser hergestellt werden.
6. Er ist auch nach längeren Ruhepausen sofort einsatzfähig.

Zusammenfassung

Es wird ein Gerät zur Erzeugung reinsten Kohlendioxyds für die Stickstoffbestimmung nach *Dumas* aus Hydrogencarbonat und Schwefelsäure beschrieben. Es ist sehr einfach zu beschicken, sowohl für den Routinebetrieb als auch für Einzelanalysen geeignet und gibt praktisch sofort Mikroblasen.

Summary

A device is described for the production of extremely pure carbon dioxide intended for use in the *Dumas* determination of nitrogen. The carbon dioxide is generated from bicarbonate and sulfuric acid. The apparatus is easily charged and is suitable for routine operations and single determinations. It yields micro bubbles almost immediately.

Résumé

On décrit un appareil pour l'obtention de gaz carbonique très pur pour le dosage de l'azote selon *Dumas*, à partir d'hydrogénocarbonate et d'acide sulfurique. Il est de réalisation très simple, convient aussi bien pour le travail en série que pour les analyses isolées et donne des microbulles pratiquement sur le champ.

Literatur

[1] *F. Pregl*, Quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl. Berlin: J. Springer. 1923. S. 95.

[2] *A. Schoeller*, Z. angew. Chem. **34**, 586 (1921).

[3] *J. Marek*, Z. analyt. Chem. **52**, 419 (1913); *M. I. Marek*, Bull. soc. chim. France (4) **45**, 555 (1929).

[4] *F. Hein*, Z. analyt. Chem. **40**, 864 (1927).

[5] *Poethke*, zitiert nach *Hoppe/Seyler/Thierfelder*, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 10. Aufl., Bd. III/1. Berlin: Springer-Verlag. 1955. S. 231.

[6] *J. B. Niederl, O. R. Trautz* und *W. J. Saschek*, Mikrochem. Emich-Festschrift 219 (1930).

[7] *A. Friedrich*, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Wien: F. Deuticke. 1933. S. 60.

[8] *M. F. Furter* und *G. Bussmann*, Helv. Chim. Acta **32**, 993 (1949).

[9] *A. Konovalov*, Ind. chim. Belge **16**, 209 (1951).

[10] *A. Dirscherl* und *H. Wagner*, Mikrochem. **36/37**, 628 (1951).

[11] *E. Berl* und *H. Burkhardt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 897 (1926).

[12] *E. J. Poth*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **2**, 250 (1930).

[13] *M. Fukuda*, J. Pharm. Soc. Japan **75**, 151 (1955); durch Z. analyt. Chem. **149**, 300 (1956).

[14] *E. J. Poth*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **3**, 202 (1931).

[15] *E. J. Poth*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 518 (1939).

[16] *E. W. Lowe* und *W. S. Guthmann*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **4**, 440 (1932).

[17] *E. F. Shelberg*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 704 (1938).

[18] *H. Reihlen*, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 112 (1939).

[19] *W. H. Rauscher*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 694 (1940).

[20] *H. A. Pagel*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 344 (1944).

[21] *P. L. Pickard*, Analyt. Chemistry **21**, 1015 (1949).

[22] *C. E. Childs* und *T. A. Moore*, Analyt. Chemistry **25**, 204 (1953).

[23] *P. Kumpan*, Chem. Techn. **11/6**, Beilage S. 41 (1959).

[24] *E. B. Hershberg* und *G. W. Wellwood*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 303 (1937).

[25] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 42 (1943).

[26] *W. Schöniger*, Mikrochem. **34**, 201 (1949).

[27] *B. A. Parkin, J. B. Fernandez, J. C. Braun* und *E. G. Rietz*, Analyt. Chemistry **25**, 841 (1953).

[28] *G. L. Royer, A. R. Norton* und *F. J. Foster*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 79 (1942).

[29] *A. Stock*, Angew. Chem. **47**, 64 (1934); *K. E. Pütter* und *M. Hirsch*, Angew. Chem. **47**, 184 (1934).

[30] *F. Pregl*, Quantitative organische Mikroanalyse. 7. Aufl., neubearbeitet von Dr. *H. Roth*. Wien: Springer-Verlag. 1958. S. 102; *O. R. Trautz*, Mikrochem. **9**, 300 (1931).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Eötvös Lóránd-Universität, Budapest, und dem Zentrallaboratorium für Materialprüfung der Eisen- und Metallwerke Csepel

Untersuchungen mit dem Zeiss-Flammenphotometer mit Nebelkammer

Von

E. Pungor, B. Weszprémy und M. Pályi

(Eingegangen am 21. Oktober 1960)

Die Flammenphotometer mit Nebelkammer spielten in der Flammenphotometrie seit jeher eine bedeutende Rolle, vor allem, weil man bei den allgemein gebräuchlichen Nebelkammereinrichtungen eine laminäre Flamme erhält. Damit lassen sich flammenphotometrische Untersuchungen bequem durchführen, da die Flamme auch mit freiem Auge gesehen keine Emissionsschwankungen zeigt.

Nebelkammereinrichtungen sind jedoch auch mit mehreren Nachteilen behaftet. Ein solcher ist z. B., daß ein beträchtlicher Teil der zerstäubten Flüssigkeit beim Homogenisieren koaguliert und in das Zerstäubergefäß zurückfließt. Nachteilig ist auch, daß der bereits homogenisierte Nebel auf seinem Wege zum Brenner weitere Koagulation erleidet.

Die Koagulation des Nebels wird durch zahlreiche Faktoren beeinflußt. Eine theoretisch begründete Voraussage, wie viel von der zerstäubten Flüssigkeit in das Zerstäubergefäß zurückfließen, das heißt, wie viel homogenisierter Nebel produziert werden wird, und wie weitgehend Koagulation auf dem Wege zum Brenner eintreten wird, scheint nahezu aussichtslos zu sein. Dies ist wohl die Ursache dafür, daß man in der Literatur keine Arbeiten über die Koagulation des Nebels findet, obzwar Zerstäuber-Brennervorrichtungen mit Nebelkammern bereits seit Jahrzehnten verwendet werden.

Ziel unserer Arbeit war das Studium der Nebelkoagulation und die Ausarbeitung eines prinzipiell geeigneten Verfahrens zu deren Untersuchung.

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden mit einem Zeiss-Flammenphotometer durchgeführt. Dieses wurde auf zwei parallel geschaltete Zerstäubereinheiten umgebaut. Beide zerstäubten Wasser bei einem Druck von 0,1 kg/cm² mit der Geschwindigkeit von 0,11 g/sek und beide Einheiten wurden vom selben Sauerstoffdruckregler gespeist. Die in den beiden Zerstäubereinheiten hergestellten und „homogenisierten" Nebel wurden teils durch eine Y-Röhre, teils durch die beiden Röhren der zur Zeiss-Vorrichtung gehörenden Kugel zusammengeleitet. Den so vereinigten Nebel leiteten wir in die Acetylen-Luftflamme des Brenners. Der Druck der als Zerstäubergas verwendeten Luft betrug 0,1 kg/cm², der des Acetylens 140 mm Wassersäule.

Im Laufe der Untersuchungen verwendeten wir verschiedene Lösungen. In einem der Zerstäuber wurden immer rein wäßrige Lösungen, im zweiten wäßrige Lösungen zunehmender Alkoholkonzentration zerstäubt. Die

Tabelle 1. Abhängigkeit des absoluten und relativen Wertes der Na-Emission von der Form der an die Zerstäuber angeschlossenen Röhren in Gegenwart von Äthylalkoholnebel

Zusammensetzung der zerstäubten Lösung 1. Zerstäuber	2. Zerstäuber	Art der Verbindung	Emissionen Skalenteile	Prozentuelle Emissionsänderung Durchschnittswert
wäßrige $2 \cdot 10^{-2}$-m NaCl-Lösung	Wasser +	Y-Röhre	33, 31, 32	100
	+ 4,8% Äthanol		30, 31, 32	97
	+ 9,6% „		30, 30, 31	95
	+ 19,2% „		28, 30, 30	92
	+ 38,5% „		26, 27, 28	85
	+ 76,5% „		24, 24, 25	76
	+ 91,0% „		23, 24, 24	74
Wasser +	wäßrige $2 \cdot 10^{-2}$-m NaCl-Lösung	Y-Röhre	99, 98, 102, 104	100
+ 4,8% Äthanol			96, 99, 98, 101	97
+ 9,6% „			95, 98, 97, 95	95
+ 19,2% „			95, 95, 94, 94	93
+ 38,5% „			86, 79, 81, 87	82
+ 76,5% „			78, 79, 78, 81	78
+ 91,0% „			74, 76, 76, 76	75
wäßrige $2 \cdot 10^{-2}$-m NaCl-Lösung	Wasser +	durch die Kugel	50, 49, 49	100
	+ 4,8% Äthanol		47, 48, 47	96
	+ 9,6% „		46, 46, 47	94
	+ 19,2% „		43, 44, 44	89
	+ 38,5% „		40, 40, 41	82
	+ 76,5% „		37, 38, 40	78
	+ 91,0% „		38, 38, 40	78

verwendeten Lösungen waren analytisch rein. Zugesetzt wurde Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- bzw. Isopropylalkohol, die alle, mit Ausnahme des n-Butylalkohols, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar sind, so daß davon wäßrige Lösungen beliebiger Konzentrationen hergestellt werden können. Auf das beim n-Butylalkohol angewandte Verfahren soll bei der Besprechung der Ergebnisse noch eingegangen werden.

Das Wasser bzw. die alkoholischen Lösungen wurden mit Natrium bzw. Kalium „markiert". Dem aus der wäßrigen Natriumlösung hergestellten Nebel wurde der aus Lösungen verschiedener Alkoholkonzen-

Tabelle 2. Abhängigkeit der Emission des Alkalimetalls in wäßriger und alkoholischer Lösung als Funktion der Alkoholkonzentration. Werte für Methyl- und Propylalkohol

Zusammensetzung der zerstäubten Lösung — 1. \ 2. Zerstäuber		Emissionswerte		Prozentuelle Emission Durchschnitt	
		Na-Filter	K-Filter	für Na	für K
	$2 \cdot 10^{-3}$-m K in H_2O	67	74	100	100
	+ 4,8% Methanol	66	85	98	116
wäßrige	+ 9,6% „	65	114	96,5	154
$2 \cdot 10^{-3}$-m	+ 19,2% „	62	132	92,5	178
Na-Lösung	+ 38,5% „	60	160	89	215
	+ 76,5% „	60	253	89	340
	+ 91,0% „	59	302	88	407
	$2 \cdot 10^{-3}$-m K in H_2O	52, 53	175	100	100
	+ 4,8% Propanol	50, 51	161	96	92
wäßrige	+ 9,6% „	45, 44	359	84,5	204
$2 \cdot 10^{-3}$-m	+ 19,2% „	40, 40	419	76,5	238
Na-Lösung	+ 38,5% „	35, 36	479	67,5	273
	+ 76,5% „	36, 35	636	67,5	363
	+ 91,0% „	37, 37	651	70	372

trationen (jedoch gleicher Kaliumkonzentration) hergestellte Nebel beigemischt. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Menge der in den Brenner gelangenden Alkalimetalle davon abhängig ist, ob dem Nebel Anschlagflächen im Wege stehen. Infolgedessen ist die theoretische Auswertung der Methode ziemlich umständlich. Außerdem konnte aber auch festgestellt werden, daß die durch verschiedene Alkoholkonzentrationen hervorgerufene, auf die wäßrige Lösung bezogene prozentuelle Emissionsänderung von der Beschaffenheit des Weges des Nebels vom Zerstäuber bis zur Flamme unabhängig ist. Diesbezügliche Daten enthält die Tabelle 1, in der die Emissionen und prozentuellen Emissionsänderungen bei den in der Kugel der Zeiss-Vorrichtung bzw. durch die Y-Röhre vereinigten Nebeln angeführt sind. Als Bezugswerte wurden

daher bei den weiteren Untersuchungen immer nur die bei wasserhaltigen Nebeln gemessenen Emissionen verwendet.

Die Tatsache, daß Alkohole die Emission steigern, ist in der Flammenphotometrie seit langem bekannt. Dies gilt dann, wenn die zu zerstäubende Lösung selbst Alkohol enthält. Die Lage ändert sich jedoch, wenn einem aus wäßriger Lösung hergestellten Nebel ein alkoholartiger Nebel zugemischt wird. In diesem Falle nimmt die Emission ab, wie dies auch aus Tabelle 1 hervorgeht. Wird jenes Ion flammenphotometrisch bestimmt, mit dem die alkoholische Lösung markiert wurde, so zeigt sich der bekannte Effekt der Emissionszunahme. Die Emission dieses Ions nimmt also mit der Alkoholkonzentration zu und nähert sich einem Grenzwert. Diese bei Methyl- und Propylalkohol beobachtete Erscheinung zeigen die Ergebnisse der Tabelle 2. Daraus geht auch hervor, daß die emissionsvermindernde Wirkung — ausgedrückt in Prozenten der Emission der wäßrigen Lösung — beim Propylalkohol bedeutender ist als beim Methanol.

Tabelle 3. Menge des aus dem Zerstäuber austretenden Nebels

Zusammensetzung der zerstäubten Lösung	Menge des homogenisierten Nebels, g · sek⁻¹
Dest. Wasser	$4{,}75 \cdot 10^{-2}$
+ 4,8% Methanol	$6{,}2 \cdot 10^{-2}$
+ 9,6% „	$6{,}5 \cdot 10^{-2}$
+ 19,2% „	$8{,}6 \cdot 10^{-2}$
+ 38,5% „	$8{,}9 \cdot 10^{-2}$
+ 58% „	$9{,}5 \cdot 10^{-2}$
+ 91,1% „	$15{,}0 \cdot 10^{-2}$

Der Wirkungsgrad der Zerstäubung, das heißt die Menge der pro Minute zerstäubten Flüssigkeit, hängt von der Alkoholkonzentration ab. Diese Abhängigkeit entspricht einer Minimumkurve*. Wäre die flammenphotometrische Emission in erster Linie von der Zerstäubung abhängig, so müßte sie sich ebenfalls mit Zunahme der Alkoholkonzentration einer Minimumkurve entsprechend ändern. Da aber die Erfahrung das Entgegengesetzte lehrt, untersuchten wir, wie viel Nebel in die hinter den Zerstäuber geschaltete Rohrleitung übergeht, indem wir das Gewicht der zerstäubten Flüssigkeit und durch Zurückwagen die aus dem Zerstäuber zurücktropfende Flüssigkeitsmenge feststellten. Die in g · sek ausgedrückte Differenz ist für Methylalkohol in Tabelle 3 angegeben.

Auswertung der Ergebnisse

In Kenntnis der durch die beiden Zerstäuber eingeführten Nebelmenge und auf Grund der Emission des Natriums und Kaliums waren wir bestrebt, über die Kinetik der Nebelkoagulation ein quantitatives Bild zu erhalten. Da der durchschnittliche Dispersitätsgrad des homogenisierten Nebels unbekannt ist und auch nur schwer zu bestimmen wäre, bezogen

* Über diese Untersuchungen wird eine weitere Mitteilung vorbereitet.

sich unsere Berechnungen auf die mengenmäßigen Daten des Nebels. Unsere Berechnungsversuche zeigten, daß sich die Erscheinung mit folgender kinetischer Gleichung beschreiben läßt:

$$-\frac{d[Z]}{dt} = k\,[Z_1]\cdot[Z_2]. \qquad (1)$$

In dieser Gleichung bedeuten $[Z_1]$ und $[Z_2]$ die jeweiligen Mengen der beiden Nebel und k die Geschwindigkeitskonstante, ausgedrückt in g^{-1}.

Die Integration der Gleichung liefert folgenden Zusammenhang:

$$\frac{1}{[Z_1^0]-[Z_2^0]}\,2{,}303\log\frac{[Z_1^0]}{[Z_2^0]}\cdot\frac{E_1}{E_2} = k\,t. \qquad (2)$$

$[Z_1^0]$ bzw. $[Z_2^0]$ bedeuten hierin die aus dem Zerstäuber in die 1. und 2. Nebelkammer gelangende Menge, E_1 bzw. E_2 sind die auf Wasser bezogenen prozentuellen Emissionen des den 1. bzw. 2. Nebel markierenden Alkalimetalls.

Tabelle 4

Methylalkohol-Konzentration	Z_1 g · sek^{-1}	$\frac{E_1}{E_2}$ gef.	ber.
4,9%	$6{,}2\cdot10^{-3}$	1,18	1,24
9,6%	$6{,}5\cdot10^{-3}$	1,60	1,61
19,2%	$8{,}6\cdot10^{-3}$	1,92	1,94
38,5%	$8{,}9\cdot10^{-3}$	2,41	2,43
76,5%	$12{,}0\cdot10^{-3}$	3,82	3,95
91,0%	$15{,}0\cdot10^{-3}$	4,63	4,76

Mit obiger Gleichung erhielten wir bei Methylalkohol die in Tabelle 4 gezeigten Ergebnisse. Daraus geht hervor, daß das aus der Menge des weitergeleiteten Nebels berechnete Emissionsverhältnis Kalium : Natrium mit den experimentell ermittelten Werten vorzüglich übereinstimmt. Für die Geschwindigkeitskonstante ergab sich bei den methylalkoholischen Lösungen, unabhängig von der Alkoholkonzentration 4700 g^{-1}. Dies bedeutet, daß zur Koagulation von 1 g Nebel 4700 sek notwendig sind.

Die Anwendbarkeit der Gleichung beweisen auch die in Tabelle 5 gezeigten Daten; diese wurden mit der Gleichung

$$[Z_2]_1 = \frac{([Z_1]-[Z_2])\,100}{E_1-E_2} \qquad (3)$$

berechnet; $[Z_2]_1$ ist die aus wäßriger Lösung in die Flamme gelangende Nebelmenge. Wie ersichtlich, ergeben sich bei den verschiedenen methylalkoholischen Lösungen befriedigend übereinstimmende $[Z_2]_1$-Werte.

Die für Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und n-Butylalkohol aus den gemessenen Emissionswerten berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der Länge der Kohlenstoffkette ergibt sich folgender empirischer Zusammenhang:

$$k = (2470\,x^2 + 2230)\,g^{-1}. \qquad (4)$$

x bedeutet die Anzahl der CH_2-Gruppen, 2230 ist der zu wäßrigen Lösungen gehörende Wert.

Das beste Beispiel für die Leistungsfähigkeit dieses Zusammenhanges ist der Fall des n-Butylalkohols. Wäßrige Lösungen unseren Zwecken entsprechender Konzentration lassen sich davon nicht herstellen; deswegen gingen wir folgendermaßen vor: Durch die beiden Zerstäuber wurden zuerst wäßrige Natrium- bzw. Kaliumlösungen zerstäubt; dann zerstäubten wir in einem Zerstäuber wäßrige Natriumlösung und im anderen kaliumhaltigen Butylalkohol, dessen Kaliumkonzentration der wäßrigen Lösung entsprach ($2 \cdot 10^{-3}$ m/l). Mit Hilfe der nach Gl. (4) berechneten Geschwindigkeitskonstante berechneten wir nun graphisch die Menge des aus dem Zerstäuber weiterströmenden n-Butylalkoholnebels zu $6{,}3 \cdot 10^{-3}$ g sek. Die Meßergebnisse waren $6{,}22 \cdot 10^{-3}$, $6{,}25 \cdot 10^{-3}$ bzw. $6 \cdot 10^{-3}$ g/sek.

Tabelle 5. Menge des in die Flamme gelangenden dest. Wassers bei einer Bildungsgeschwindigkeit des homogenisierten Nebels von $4{,}75 \cdot 10^{-3}$ g sek^{-1}

Qualität des Alkohols	Menge	$[Z_2]_1$ g sek^{-1}
Methanol	9,6	$3{,}04 \cdot 10^{-3}$
	38,5	$3{,}30 \cdot 10^{-3}$
	76,5	$2{,}89 \cdot 10^{-3}$
	91,0	$3{,}23 \cdot 10^{-3}$

Aus der integrierten Form der Geschwindigkeitsgleichung kann die Menge des hinter dem Zerstäuber weiterströmenden Nebels bei alkoholischen Lösungen aus der Geschwindigkeitskonstante und der Menge des aus dem Zerstäuber austretenden wäßrigen Nebels berechnet werden. Wir führten die Berechnung mit Hilfe der graphischen Lösung der transzendenten Gleichung durch. Die Ergebnisse sind — für Methylalkohol — in Tabelle 7 angeführt.

Tabelle 6. Geschwindigkeitskonstanten der Nebelkoagulation bei verschiedenen Alkoholen

Alkohol	Geschwindigkeitskonstante g^{-1}
Methanol	4700
Äthanol	12300
n-Propanol	24500
n-Butanol	41750*

* Berechnet nach Gl. (4).

Die Menge des aus dem Zerstäuber austretenden alkoholhaltigen Nebels läßt sich als Funktion der Alkoholkonzentration nach folgendem empirischen Zusammenhang ermitteln:

$$[Z_1] = a \sqrt{\frac{\% \text{ Alkohol}}{100}} + [Z_2]. \qquad (5)$$

Der Wert der Konstante a ist eine Funktion der Qualität des Alkohols. Mit dieser Gleichung erhält man für $[Z_1]$ folgende Werte: Methylalkohol:

$7{,}5 \cdot 10^{-3}$; Äthylalkohol: $4{,}9 \cdot 10^{-3}$; n-Propylalkohol: $3{,}6 \cdot 10^{-3}$; n-Butylalkohol: $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ g/sek (abstrakter Wert).

Die oben beschriebenen Untersuchungen zeigten, daß sich die weitere Koagulation des aus dem Zerstäuber austretenden Nebels mit einer kinetischen Gleichung zweiter Ordnung beschreiben, und daß sich die flammenphotometrische Emission in Kenntnis der aus dem Zerstäuber austretenden Nebelmenge berechnen läßt. Um diese Berechnung aber für praktische Zwecke anwenden zu können, müssen Messungen mit zahlreichen Lösungsmittelkombinationen durchgeführt werden.

Tabelle 7. Berechnete Werte von Z_1 auf Grund von $\frac{E_1}{E_2}$ bei methanolischen Lösungen

Methanolkonzentration	Z_1	
	gef. g sek^{-1}	ber. g sek^{-1}
4,9	$6{,}2 \cdot 10^{-3}$	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$
9,6	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	$6{,}9 \cdot 10^{-3}$
18,2	$8{,}6 \cdot 10^{-3}$	$7{,}9 \cdot 10^{-3}$
38,5	$8{,}9 \cdot 10^{-3}$	$9{,}3 \cdot 10^{-3}$
76,5	$12{,}0 \cdot 10^{-3}$	$12{,}8 \cdot 10^{-3}$
91,0	$15{,}0 \cdot 10^{-3}$	$14{,}4 \cdot 10^{-3}$

Die Ergebnisse der Untersuchungen geben auch ein Bild über die den Nebel stabilisierende Wirkung der Alkohole. Wie ersichtlich, nimmt die Stabilität mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette stark zu. Interessant sind in dieser Hinsicht die mit Isopropylalkohol erhaltenen Untersuchungsergebnisse, nach denen die Geschwindigkeitskonstante von der beim Äthylalkohol gemessenen kaum abweicht (13800 g^{-1} für Isopropylalkohol, 12300 g^{-1} für Äthylalkohol). Scheinbar ist für die Stabilität der Koagulation die Länge der an die polare Gruppe gebundenen Kette maßgebend.

Zusammenfassung

Verfasser schlagen eine neue Methode zur Untersuchung der Koagulation von Nebeln vor. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, die in zwei Zerstäubern gebildeten Nebel in eine gemeinsame Nebelkammer zu leiten und den nach der Koagulation verbliebenen Nebel flammenphotometrisch zu untersuchen. Nach „Markierung" der einzelnen Nebel mit verschiedenen Alkalimetallen erhalten Verfasser bezüglich der Koagulation ein quantitatives Ergebnis. Mit Hilfe der Methode konnte festgestellt werden, daß die Stabilität alkoholhaltiger Nebel mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette größer wird.

Summary

A new method for investigating the coagulation of fogs is proposed. The principle of this method is to conduct the fogs produced in two atomizers into a common cloud chamber and to investigate the fog remaining after the coagulation by flame photometry. After "tagging" the individual fogs with various alkali metals, quantitative results were obtained with respect

to the coagulation. With the aid of this procedure it could be shown that the stability of fogs containing alcohol becomes greater with increasing length of the carbon chain.

Résumé

Les auteurs proposent une nouvelle méthode d'étude de la condensation des brouillards. Le principe de cette méthode consiste à amener les brouillards provenant de deux pulvérisateurs, dans une chambre à brouillard commune, et à étudier par photométrie de flamme les brouillards persistants après la condensation. En marquant chacun d'eux avec des métaux alcalins différents, les auteurs obtiennent un résultat quantitatif en ce qui concerne la condensation. On a pu établir ainsi que la stabilité des brouillards croît quand ils contiennent des alcools avec des chaînes carbonées de plus en plus longues.

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Münster i. W.

Papierchromatographische Trennungen von Alkaloidgemischen an Succinylzellulose-Papieren

Von

Fritz Micheel und **Wilhelm Leifels**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Dezember 1960)

In einer früheren Mitteilung[1] wurde die Darstellung von Succinylzellulose-Papierstreifen beschrieben, an denen Alkaloide und Aminosäuren durch Ionenaustausch getrennt wurden. Im folgenden wird über die Trennung weiterer Alkaloidgemische, insbesondere auch natürlicher Drogenextrakte an diesen Papieren berichtet.

Papierchromatographische Trennungen der Hauptalkaloide von Opiumextrakten gelangen an Succinylzellulose-Papieren mit 13,5 bis 14 Gew.-% Succinylresten besonders gut eindimensional absteigend, ebenso gut aber auch zweidimensional.

Tabelle 1

Alkaloid	R_f-Wert	Succinylgehalt des Papiers	Lösungsmittelgemisch	Bemerkungen
Codein	0,30	13,5—14 Gew.-% Succinylreste	Dioxan—Ameisensäure—Wasser (90 : 0,5 : 9,5)	Absteigende Chromatogramme. Nachweis der Alkaloide entweder mit UV-Licht (254 nm) (für Narcotin-Papaverin) oder mit Jodoplatinsäure-Reagens[2] (für Morphin-Codein-Thebain)
Morphin ...	0,31			
Thebain ...	0,38			
Papaverin .	0,50			
Narcotin ...	0,65			
Codein	0,37	13,5—14 Gew.-% Succinylreste	Organische Phase des Gemisches Essigester—Ameisensäure—Wasser (10 : 1 : 3)	
Morphin ...	0,27			
Thebain ...	0,51			
Papaverin .	0,60			
Narcotin ...	0,60			

Abb. 1 zeigt die Trennung eines Opiumextraktes durch zweidimensionale absteigende Chromatographie an Succinylzellulose-Papier.

Wie die Abb. 2 und 3 zeigen, lassen sich mit dem Laufmittel Essigester—Ameisensäure—Wasser (10 : 1 : 3) auch Extractum strychni, Extractum belladonnae und Extractum hyoscyami aufsteigend trennen.

Aus den Abb. 2 und 3 sieht man, daß trotz hoher Gehalte an Beimengungen die R_f-Werte der reinen Testsubstanzen mit denen der reinen Alkaloide übereinstimmen.

Die zur zweidimensionalen Chromatographie von Opiumextrakten notwendigen Bogen Succinylzellulose-Papier wurden in einer von *F. Micheel* und *H. Schweppe*[3] konstruierten Apparatur unter Erhaltung der Faserstruktur hergestellt.

Durch absteigendes Chromatographieren an Succinylzellulose-Papieren (18 bis 19 Gew.-% Succinylreste) wurden Morphinabkömmlinge mit dem Gemisch Essigester—Ameisensäure—Wasser (10 : 1 : 3) getrennt (Tabelle 2).

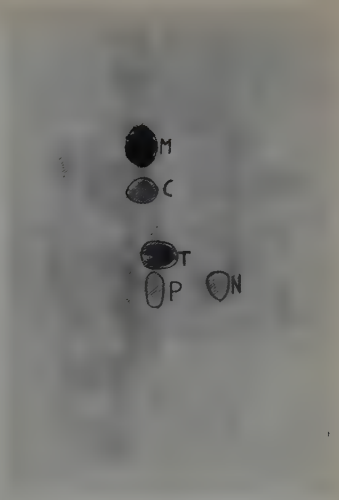


Abb. 1.
↓ 1. Laufmittel: organische Phase des Gemisches Essigester—Ameisensäure—Wasser (10 : 1 : 3)
→ 2. Laufmittel: Dioxan—Ameisensäure—Wasser (90 : 0,5 : 9,5)
Auf dem Chromatogramm bedeuten: *M* = Morphin; *C* = Codein; *T* = Thebain; *P* = Papaverin; *N* = Narcotin.

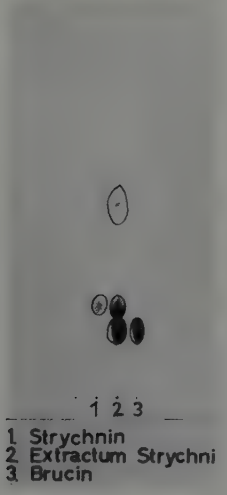


Abb. 2.

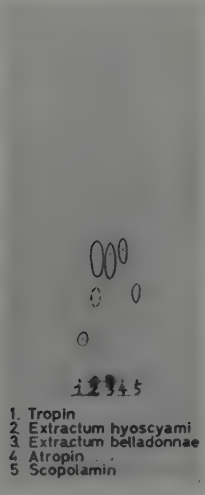


Abb. 3.

Tabelle 2

Alkaloid	R_b-Wert bez. auf Dionin = 1	Bemerkungen
Morphin	0,48	Nachweis:
Dilaudid	0,59	Jodoplatinsäure-
Codein	0,68	Reagens[2]
Dicodid	0,80	
Dionin	1,00	

Alkaloid	R_b-Wert bez. auf Acedicon = 1	Bemerkungen
Dilaudid	0,49	Nachweis:
Eucodal	0,60	Jodoplatinsäure-
Dicodid	0,67	Reagens[2]
Apomorphin	0,94	
Acedicon	1,00	

Außer den aufgeführten Alkaloiden lassen sich noch weitere Gruppen an Succinylzellulose-Papieren trennen. In Tabelle 3 sind diese Ergebnisse zusammengestellt.

Wir danken dem Wirtschaftsministerium des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Mitteln für diese Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Succinylierung ganzer Filterpapierbogen

25 Bogen Whatman Nr. 1-Papier (58 × 68 cm) werden locker um ein T-förmiges Gestell aus Glasstäben gerollt und in ein mit einem aufgeschliffenen Deckel versehenes Glasgefäß[3] gegeben, das eine Höhe von 70 cm und einen Innendurchmesser von 15 cm hat. Darauf wird soviel Vorbehandlungsgemisch Eisessig—Benzolsulfonsäure (20 : 1) gegossen, bis die Bogen davon bedeckt sind (etwa 8 bis 10 l). Über Nacht läßt man das Gemisch einwirken und trocknet anschließend die Bogen einzeln 2 Stunden an der Luft. Danach werden die Papiere wieder um das T-förmige Gestell aus Glasstäben gerollt und mit reinen Hanfbindfäden an zwei Stellen zusammengehalten.

Für die Succinylierung der vorbehandelten 25 Bogen Whatman Nr. 1-Papier wird ein Veresterungsgemisch aus 600 g Bernsteinsäureanhydrid, 2,5 l Pyridin und 7,8 l Benzol genommen.

Das Bernsteinsäureanhydrid muß vor Zugabe der Filterpapierbogen im Pyridin—Benzol-Gemisch völlig aufgelöst werden. Nach vierstündiger Veresterung bei 80° enthalten die Bogen 13,5 bis 14,5 Gew.-% Succinyl-

reste. Für eine gleichmäßige Veresterung ist es günstig, wenn die Papierrolle alle 20 Minuten mit dem Glasgestell im Reaktionsgemisch bewegt wird. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Veresterungsgemisch abgegossen und die Papiere wie bei der Streifenveresterung[1] weiterbehandelt.

Tabelle 3

Alkaloid	R_f-Wert	Succinylgehalt des Papieres Gew.-%	Lösungsmittelgemisch	Bemerkungen
Strychnin	0,23	12,5	Essigester—Ameisensäure—Wasser (10 : 1 : 3)	Aufsteigendes Chromatogramm. Nachweis: Jodoplatinsäure-Reagens
Brucin	0,17			
Tropin	0,11	9	Essigester—Ameisensäure—Wasser (10 : 1 : 3)	Aufsteigendes Chromatogramm. Nachweis: Munier-Reagens ($HBiJ_4$-Reag.)[4]
Scopolamin ...	0,24			
Atropin	0,35			
Hydrastinin ...	0,03	15	Essigester—Ameisensäure—Wasser (10 : 1 : 3)	Aufsteigendes Chromatogramm. Nachweis: UV-Licht (254 nm). Hydrastin selbst fluoresziert nicht, geht aber innerhalb von 24 bis 48 Std. in Hydrastinin über, das blau fluoresziert
Berberin	0,07			
Hydrastin	0,18			
Pilocarpin	0,27	12	Essigester—Ameisensäure—Wasser (10 : 1 : 3)	Aufsteigendes Chromatogramm. Nachweis: Jodoplatinsäure-Reagens
Pilosin	0,33			
Arecaidin	0,17	16	Essigester—Ameisensäure—Wasser (10 : 1 : 3)	Aufsteigendes Chromatogramm. Nachweis: Jodoplatinsäure-Reagens für Arecolin, UV-Licht (254 nm) für Arecaidin
Arecolin	0,24			
Novocain	0,08	10,5	Essigester—Ameisensäure—Wasser (10 : 1 : 3)	Aufsteigendes Chromatogramm. Nachweis: Jodoplatinsäure-Reagens
Cocain	0,14			
Tropa-cocain ..	0,26			
Pantocain	0,37			
Stadacain	0,57			

Methodisches zur Chromatographie der Alkaloide

Von den einzelnen Alkaloiden werden 0,5- bis 1%ige Lösungen in geeigneten Lösungsmitteln [Methanol—Wasser (1 : 1)] hergestellt und 5 bis 60 μg Substanz pro Komponente aufgetragen. Bei Narcotin, Papaverin, Berberin, Hydrastin und Hydrastinin reichen geringere Mengen, da der Nachweis dieser Stoffe im UV-Licht (254 nm) besonders empfindlich ist.

Von den Opia werden je nach Alkaloidgehalt 0,03 bis 0,1 g mit 0,1 bis 0,5 ml Eisessig—Wasser (1 : 1) extrahiert, vom Unlöslichen abzentrifugiert und die gesamte überstehende Lösung auf das Chromatogramm gebracht.

Zusammenfassung

Das früher beschriebene[1] Succinylzellulose-Papier wird als Ionenaustauscher zur weiteren papierchromatischen Trennung von Basengemischen verwendet. Getrennt wurden die Alkaloide der Morphingruppe und deren Abwandlungsprodukte, ferner die Alkaloide der Strychnin-, der Tropin-, der Cocaingruppe und andere Alkaloide.

Summary

The succinyl-cellulose paper described previously[1] is used as ion exchanger for additional paper chromatographic separations of mixtures of bases. Separations were accomplished of the alkaloids of the morphine group and their modification products, and also of the alkaloids of the strychnine-, tropine- and cocaine groups and other alkaloids.

Résumé

On utilise le papier à la succinyl-cellulose déjà décrit[1], comme échangeur d'ions pour d'autres séparations par chromatographie sur papier de mélanges basiques. On a séparé ainsi les alcaloïdes du groupe de la morphine et leurs produits d'évolution, et en outre, les alcaloïdes des groupes de la strychnine, de la tropine et de la cocaïne et d'autres alcaloïdes.

Literatur

[1] *F. Micheel* und *W. Leifels*, Chem. Ber. **91**, 1212 (1958).
[2] *R. Munier* und *M. Macheboeuf*, Bull. soc. chim. biol. **31**, 1144 (1949).
[3] *F. Micheel* und *H. Schweppe*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 53; *F. Micheel*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **12**, 331 (1957).
[4] *R. Munier*, Bull. soc. chim. biol. **35**, 1225 (1953).

Research and Development Department, The Distillers Company, Ltd., Great Burgh, Epsom, Surrey

Micro Determination of Chlorine or Bromine in Organic Compounds

By

D. C. White

With 1 Figure

(Received October 10, 1960)

Introduction

The mercurimetric titration of chloride is an established method which, however, for various reasons does not seem to have gained widespread popularity. It has recently been reviewed by *Macdonald*[1] and her paper should be consulted for an outline of and references to previous work on this method.

Cheng[2] recently described the application of this titration procedure to the micro determination of halogen in organic compounds, employing it as a finish to the Schöniger flask combustion method. His main contribution lay in carrying out the titration in an alcohol-water medium, at an apparent p_H value of 3.5, instead of in a purely aqueous medium. Such use of an alcoholic medium offers very distinct advantages over the aqueous media which have hitherto been almost universally used.

On investigation, and with the introduction of a few improvements, the procedure has been found to provide a method for the micro determination of chlorine and bromine which, in the opinion of the present author, can hardly be bettered for rapidity, simplicity and accuracy. The results of this investigation are reported herewith.

When a dilute (0.01 *N*) aqueous solution of mercuric nitrate is added to an alcohol-water solution of chloride ions at an apparent p_H of about 3.6, in the presence of diphenylcarbazone as indicator, the mercuric nitrate forms undissociated mercuric chloride, until an excess of mercuric ions appear, which then combine with the indicator to form a violet-coloured complex, thus marking the endpoint to the titration.

Experimental

It should be noted that where p_H value is mentioned with reference to a water-alcohol solution this refers to the apparent p_H value as measured by a glass electrode in the solution.

Effect of p_H Value

The optimum p_H value for the titration is about 3.6, in the approximately 100 + 20 alcohol-water medium chosen for this determination, and titration may be carried out within the range 3.6 $\pm$ 0.5 p_H.

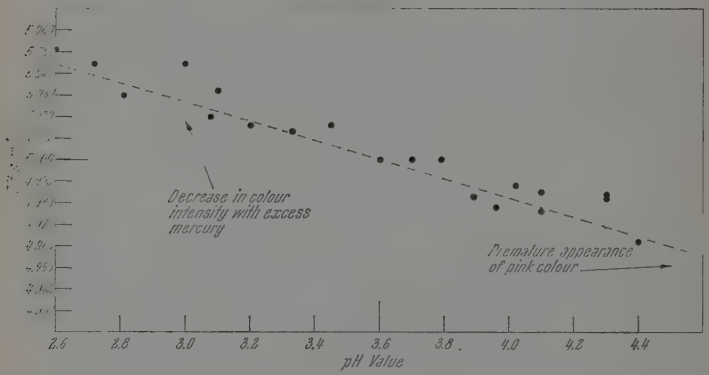


Fig. 1. Dependence of titre on apparent pH value

Titration of 5.000 ml 0.01 *N* sodium chloride with 0.01 *N* mercuric nitrate at varying pH values. (The titrations were actually carried out with 0.0126 *N* mercuric nitrate and the titres calculated to correspond to 0.0100 *N*)

At too high a p_H value a pink colour begins to appear before the true end-point, and the titre at the end-point is low. This tendency for a pink colour to appear before the true end-point commences at about p_H 4.5.

At too low a p_H value the intensity of the colour with excess mercury is reduced and the titre at the end-point is high. This reduction in colour intensity with excess mercury becomes marked below about p_H 3.0.

Taking the titre at p_H 3.6 as correct, then, as mentioned, at higher p_H values the titre becomes progressively lower and at lower p_H values the titre increases. This change in titre is, however, quite small, and within the range $\pm$ 0.5 p_H either side of 3.6 is only of the order of $\pm$ 0.020 ml of 0.01 *N* mercuric nitrate. Much outside this p_H range the difficulties due to either premature colour development or reduced colour intensity with excess mercury appear. The dependence of titre on p_H is shown in Fig. 1.

By following the procedure described below, the p_H value is always adjusted to exactly 3.6, or when phosphate or fluoride are present, to within the permitted range, so that no difficulties are likely to arise from incorrect p_H adjustment.

Effect of Sulphate

Sulphate, which is formed following the combustion of a compound containing sulphur, interferes with the titration. It has the effect of inhibiting the formation of the violet mercuric ion-diphenylcarbazone complex so that the end-point is much less marked and the formation of the full violet colour on adding excess mercuric nitrate is delayed. The first appearance of violet in the solution still corresponds to the true end-point and the correct titre is still obtained but the titration is harder to perform and the end-point less distinct. This effect is probably due to the very low solubility of mercuric sulphate in alcohol-water mixture. The sulphate ion, however, may be very simply removed by the addition of barium nitrate before adjustment of the p_H.

Effect of Phosphate

Phosphate in other than small amounts causes difficulty by virtue of its buffering action in solution, tending to make the p_H value before titration greater than 3.6. Provided, however, that care is taken in the adjustment of the acidity before titration, there is no interference with the amounts of phosphorus normally encountered. When phosphate is present some slight inhibition of the colour development takes place which is not, however, as marked as is the case with sulphate and does not cause any difficulty.

Effect of Fluoride

Fluoride does not interfere with the titration but, like phosphate, it can cause difficulty by reason of its buffering action in solution, again tending to make the p_H value before titration greater than 3.6. A very slight change in the method of adjusting the p_H overcomes any normal interference on this account.

Precision of the Titration Procedure

The sharp and distinct nature of the end-point at p_H 3.6 means that excellent reproducibility may be obtained. A series of ten replicate titrations of 5 ml 0.01 *N* sodium chloride showed a standard deviation from the mean of only 0.008 ml of 0.01 *N* mercuric nitrate.

It has been suggested[1] that the factor of the mercuric nitrate depends on the volume of titrant used. This does not appear to be significant,

at least within the range considered here. Thus, taking 1 ml of 0.01 sodium chloride, the factor on a batch of mercuric nitrate was 1.250; taking 5 ml 1.260; and taking 10 ml 1.260.

Other Applications

It is worth noting that the procedure described below for the evaluation of a halide solution following a flask combustion is equally applicable to the analysis of very dilute halide solutions, such as natural waters, and is far superior to the methods of *Mohr*, *Volhard* or *Vieböck* for ease and accuracy. Thus, a 20-ml portion of an aqueous solution containing as little as 15 μg chlorine per ml (about 0.0005 N) can be titrated with an accuracy of one or two per cent, and even more dilute solutions may be satisfactorily evaluated.

Such applications have been made in this laboratory as, for instance, the evaluation of extremely dilute solutions of magnesium and titanium chlorides.

The simultaneous determination of chlorine and sulphur on the sample is possible by combining the mercurimetric titration of chloride with the barium perchlorate titration of sulphate. Details of this will be the subject of a subsequent communication.

Method

Reagents

Ethanol, 95%;
Diphenylcarbazone in ethanol, 0.1%;
Bromophenol blue in ethanol, 0.1%;
Hydrogen peroxide (M. A. R.), 100 volume;
Sodium hydroxide, 0.1 N;
Nitric acid, 0.1 N;
Barium nitrate (A. R.), 0.1 M;
Sodium chloride, exactly 0.01 N;
Mercuric nitrate, approx. 0.01 N.

Preparation of Mercuric Nitrate Solution

Dissolve 3 g of AnalaR grade mercuric nitrate in 500 ml of 0.01 N nitric acid. Allow to stand at least 48 hours. Filter the solution from any precipitated mercuric oxide and make up to 1750 ml. The p_H of the solution is 2.6.

Standardisation of Mercuric Nitrate Solution

Pipette exactly 5 ml of the standard sodium chloride solution into a 250-ml conical flask. Add 10 ml of distilled water. Add 2 drops bromo-

phenol blue indicator and neutralise to the yellow colour. Add 0.5 ml of 0.1 *N* nitric acid and titrate as described under procedure. Determine the indicator blank on 15 ml of distilled water (about 0.035 ml of 0.01 *N* mercuric nitrate).

Procedure

Weigh the sample, containing 1–1.5 mg of chlorine or the equivalent weight of bromine, on to a filter paper rectangle (about 38×18 mm) with a narrow tab extending out as a fuse. Fold up the rectangle and place it in a platinum spiral attached to the stopper of a 250-ml conical flask carrying a ground glass B 24 joint. As absorbing liquid take 2 ml 0.1 *N* sodium hydroxide plus 2 ml 100 volume hydrogen peroxide plus 1 ml water. (If the mineral acids resulting from the combustion would entirely neutralise the alkali then add more alkali to ensure a slight excess.)

After allowing sufficient time for the products of combustion to be absorbed, rinse the stopper and spiral with 10 ml of distilled water. (*Cheng* destroys the peroxide at this point by boiling the alkaline solution. This is unnecessary since the peroxide has no effect on the indicator or titration.) Add two drops of bromophenol blue and neutralise to the yellow colour by careful addition of 0.1 *N* nitric acid. Then add a further 0.5 ml 0.1 *N* nitric acid followed by 100 ml of ethanol. The p_H value of the solution is now 3.6. Add 0.5 ml of the diphenylcarbazone. Titrate with mercuric nitrate solution at a medium dropping rate and with constant swirling until the first appearance of violet in the colourless solution. Excess of mercuric ion gives a deep violet colour. The end-point is very sharp.

It is essential to swirl the solution during titration. If the titrant is simply run into the static solution and then mixed near the expected end-point a substantially higher titre will be obtained.

As may be expected, a sharper end-point is obtained at lower water concentrations. However, considerable quantities of water may be tolerated without affecting the accuracy.

A blank determination should be done on the paper rectangles used. Blanks found on the size of rectangle mentioned are about 0.060 ml 0.01 *N* mercuric nitrate over and above the reagent blank value.

Liquids are weighed and burnt in filter paper-cellotape capsules[3] which are extremely satisfactory. Those used weigh about 35 mg and consume about 0.09 ml 0.01 *N* mercuric nitrate over and above the reagent blank value.

Sulphur Present

If sulphur is present in the sample proceed as follows. After washing down the stopper and spiral, instead of neutralising, make the solution

just acid to bromophenol blue with the 0.1 *N* nitric acid. Add 1 ml 0.1 *M* barium nitrate (or more if the amount of sulphur in the sample requires it). Then adjust the acidity to the yellow of bromophenol blue, add 0.5 ml 0.1 *N* nitric acid and continue as above. The barium sulphate precipitate and excess barium nitrate do not interfere with the titration which proceeds normally to a sharp end-point.

Phosphorus Present

If phosphorus is present, take care to adjust the acidity of the solution just past the appearance of the yellow colour of bromophenol blue before addition of the 0.5 ml nitric acid and ethanol. No significant interference then takes place with amounts of phosphate equivalent to up to 2 mg of phosphorus. If more phosphorus is present steps must be taken to ensure that the p_H value before titration is about 3.6.

Table I. Micro Determination of Chlorine and Bromine

Compound	Weigh taken mg	Chlorine or bromine %		
		Theoretical	Found	Deviation
Chlorobenzoic acid	6.271	22.65	22.69	+ 0.04
	5.672	22.65	22.60	— 0.05
	6.520	22.65	22.48	— 0.17
	6.292	22.65	22.62	— 0.03
Bromobenzoic acid	6.070	39.75	39.89	+ 0.14
	5.603	39.75	39.62	— 0.13
	6.479	39.75	39.55	— 0.20
	6.024	39.75	39.53	— 0.22
Benzyl thiouronium chloride	6.830*	17.49	17.53	+ 0.04
	6.671*	17.49	17.35	— 0.14
	6.724	17.49	17.54	+ 0.05
	5.980	17.49	17.67	+ 0.18
	6.337	17.49	17.48	— 0.01
Chlorobenzoic acid plus triphenyl phosphine (6.40 mg)	5.380	22.65	22.59	— 0.06
Chlorobenzoic acid plus triphenyl phosphine (6.50 mg)	5.378	22.65	22.60	— 0.05
Chlorobenzoic acid plus trifluoro-acetanilide (4.70 mg)	4.993	22.65	22.64	— 0.01
Chlorobenzoic acid plus trifluoro-acetanilide (4.90 mg)	5.300	22.65	22.80	+ 0.15

The compounds used were B. D. H. Organic Analytical Standards.

* The sulphate was not removed before titration. The end-point was sharp but not so distinct.

Fluorine Present

If fluorine is present in the sample, add the alcohol before adjustments of the p_H. After adding 4 drops of bromophenol blue adjust the colour just past the appearance of the yellow with 0.1 *N* nitric acid and add 0.5 ml in excess. This procedure gives satisfactory adjustment of the p_H value for amounts of fluoride not exceeding 5 mg.

Iodine Present

When iodine is present in the sample hydrogen peroxide cannot be used in the absorption solution. It is convenient in this case to use 4 ml water plus 1 ml of water previously saturated with sulphur dioxide. After washing down the platinum spiral, boil out the excess sulphur dioxide and apply the procedure for removal of sulphate before carrying out the titration. The mercurimetric titration of iodide is stoichiometric and provides a very sharp end-point.

Results

The results of a series of analyses on pure compounds containing chlorine or bromine, with sulphur, phosphorus and fluorine also present, are shown in Table I.

This method is now in routine use and is proving highly satisfactory.

Acknowledgment

The author wishes to thank the Directors of the Distillers Company Limited for permission to publish this work.

Summary

Attention is drawn to a method recently described by *Cheng* for the rapid micro determination of chlorine or bromine in organic compounds, which the present author feels is worthy of wide acceptance because of its rapidity, simplicity and accuracy.

The organic compound is burnt in oxygen by the Schöniger flask technique, the halogen absorbed in alkaline peroxide and the resultant halide determined by titration with mercuric nitrate solution using diphenylcarbazone as indicator, the titration being carried out in an aqueous ethanol solution after adjusting the apparent p_H value to 3.6.

The titration procedure has been investigated with regard to the effect of p_H, and of sulphate, phosphate and fluoride ions, and means of overcoming any interference from these ions are described.

Zusammenfassung

Es wird auf die kürzlich von *Cheng* veröffentlichte Mikro-Schnellbestimmungsmethode für Chlor oder Brom in organischen Verbindungen

hingewiesen, die der Verfasser wegen ihrer Schnelligkeit, Einfachheit und Genauigkeit für allgemein verwendbar hält.

Die organische Substanz wird nach der Flaschenmethode von *Schöniger* verbrannt, das Halogen in alkalischer Peroxydlösung absorbiert und das Halogenid mit Quecksilber(II)-nitratlösung und Diphenylcarbazon als Indikator titriert. Die Titration wird in wäßriger Äthanollösung bei einem scheinbaren p_H von 3,6 ausgeführt.

Der Einfluß des p_H, der Sulfat-, Phosphat- und Fluoridionen auf den Titrationsvorgang wurde untersucht und Wege zur Ausschaltung etwaiger Störungen durch diese Ionen angegeben.

Résumé

On attire l'attention sur une méthode récemment décrite par *Cheng*, pour le microdosage rapide du chlore et du brome dans les composés organiques, et que cet auteur estime digne d'être largement utilisée en raison de sa rapidité, de sa simplicité et de sa précision.

Le composé organique est brûlé dans l'oxygène suivant la technique de la fiole de *Schöniger*, l'halogène absorbé dans un peroxyde alcalin et l'halogénure résultant dosé par titrage avec une solution de nitrate mercurique en utilisant la diphénylcarbazone comme indicateur, le titrage étant effectué en solution hydro-alcoolique après avoir ajusté la valeur du p_H à 3,6.

On a examiné le procédé de titrage en considérant l'effet du p_H et des ions sulfates, phosphates et fluorures et l'on a décrit des moyens d'éviter les interférences produites par ces ions.

References

[1] *A. M. G. Macdonald*, Industrial Chemist **36**, 35 (1960).
[2] *F. W. Cheng*, Microchem. J. **3**, 537 (1959).
[3] *M. Corner*, Analyst **84**, 41 (1959).

From the Organic Chemistry Department, The University of Liverpool, England

Studies on the Thermoelectric Microdetermination of Molecular Weight

By

C. Tomlinson

With 5 Figures

(Received December 9, 1960)

The routine microdetermination of the molecular weight of a non-volatile organic compound is performed by three principal procedures[20], (a) isothermal distillation, (b) ebullioscopy, (c) cryoscopy. The thermoelectric approach*, though admirably suited to this determination, has not been sufficiently developed for routine microanalysis.

This last method depends upon the establishment and measurement of the steady-state temperature difference obtained between drops of a solvent and a solution suspended in the atmosphere of the solvent at a fixed ambient temperature[2]. To support the pendant drops and measure their temperature, thermocouples[3–5,7,11] and thermistors[10,12–17,19] have been used. The conditions necessary for the accurate measurement of the small temperature (ca. 0.03° C) are the main consideration of this investigation.

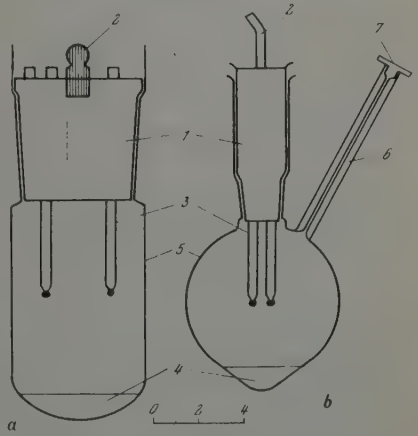


Fig. 1. (*a*) *1* P. T. F. E. Stopper, *2* Glass Stopper, *3* Thermistors, *4* Solvent, *5* Glass Envelope (*b*) *1*, *7* Polythene Stopper, *2* Bridge Leads, *3* Thermistors, *4* Solvent, *5* Glass Envelope covered with Al foil, *6* 1-mm-diameter capillary

* For a review and comprehensive literature on this method, the reader is referred to reference 20.

Experimental

Three glass[7] cells were employed, each containing an aged[8] and matched pair of Stantel type F 1512/300 thermistors[6]*.

Cell I, Fig. 1*a*, was used in the primary investigation. The solvent and solution drops were introduced by micropipette through the central hole in the stopper.

Cell II, Fig. 1*b*, whose design was based on the experience of Cell I, was covered with aluminium foil, two windows in this allowing thermistor tip observation. The pear shape produced an effective spherical cell when solvent was introduced into it, thus simplifying theoretical calculations.

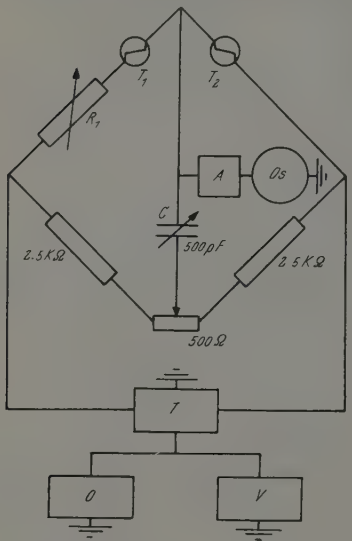


Fig. 2. *O* Oscillator; *V* valve voltmeter; R_1 resistance box 0–10000 Ω in 0.1 Ω steps; T_1, T_2 matched thermistors; *A* 1000 c/s amplifier; *Os* oscilloscope; *T* 2:1 ratio transformer

Cell III was similar to Cell II but had a larger side arm permanently carrying three stainless steel capillaries from the solvent (*2*) and solution (*1*) syringes outside, to the thermistor tips inside the cell (cf. *N. Lifson* and *V. Lorber*[5]).

An A. C. Wheatstone Bridge[12], operating at 1000 c/s allowed measurement of the relative resistance of the thermistors, balance being maintained by varying R_1 and C (Fig. 2). A 2 V oscillator output was maintained, the power dissipation in each thermistor being about 4 μW. The detector amplification then enabled a 0.5 Ω out of balance to be observed on the oscilloscope.

The solutions for calibration and molecular weight determination were made up by weight in 1-ml plastic stoppered glass weighing-bottles. Carbon tetrachloride and chloroform were employed as solvents, both being shown by their infrared spectra to be free of impurities. The substances were either microanalytical standard compounds or research samples of microanalytical purity.

The procedure of drop addition was as follows. The steady-state R_1 value was measured, solvent being on both thermistor tips and in the

* Standard Telephones and Cables Ltd., Footscray, Sidcup, England.

base of the cell. After several determinations of this, the solvent drop on one thermistor[10] (T_1) was replaced by solution and the new steady-state R_1 value was measured. In between re-determinations of this value the solvent steady-state was re-established.

Definitions

For conciseness the following terminology will be adhered to: Base line–the steady-state value of R_1, air only being in the cell. Solvent base line–the steady-state value of R_1, solvent being on both thermistor tips and in the base of the cell.

ΔR value–the change in R_1 from the solvent base line to the steady-state value for a particular solution on one thermistor tip.

Results

Solvent base line stability and reproducibility

Since ΔR values of order 100 Ω are to be measured, the solvent base line must be very steady, and available with a standard deviation (σ) of order 0.25 Ω. The following disturbing influences were investigated and minimised.

(a) *Radiation.* Some workers[10,12,17] have employed a radiation shield around their cell, but others[14–16] have found this unnecessary. In the present work the erratic base line variations without a shield are shown in Fig. 3. The effect was confirmed by switching on and off a 60-W bulb near the thermostat, when immediate base line changes of 10 Ω were noted.

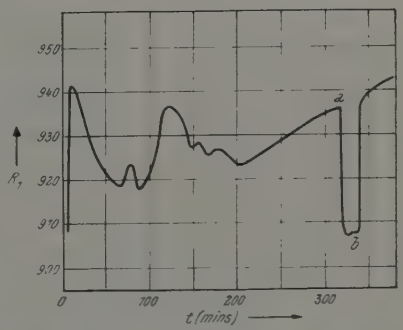


Fig. 3. *a* Light baffle erected. *b* Baffle removed

Subsequent cells were therefore covered by aluminium foil.

(b) *Thermostat control.* For a cell temperature change of 0.001° C each thermistor varies by about 3 Ω; but the base line and the solvent base line vary by only 0.021 Ω (measured), if the change is symmetrical with respect to both thermistors. Ideal thermostatting must therefore ensure sufficiently symmetrical cell heating to render base line fluctuations unnoticeable. This requires excellent stirring and a low energy-input control system. The degree of control necessary depends upon the symmetry of the cell heating and only under the best conditions is the argument of *C. G. McGee* and *B. R. V. Iyengar*[12] valid. In general,

greater than theoretical control is required and $\pm 0.002°$ C is considered a minimum for a base line stability of $\pm 0.5\,\Omega$.

A modified Techne Tempunit* operating at 100 W in a 40-litre water bath was found inadequate. However, by introducing an additional stirrer, and a Gouy' control system employing a sensitive toluene/mercury regulator coupled to the Tempunit heater, base line variations of the order of $\pm 0.25\,\Omega$ were achieved. The temperature control was within 0.001° C over a period of one day, and the overall drift was maintained within 0.01° C.

(c) *Room temperature.* The cell equilibrium can be affected in two ways by room temperature (θ), (*I*) by altering the thermostat working temperature, (*II*) by heat conduction through the cell/air interface. The former is small and can be corrected for, but the latter was shown to be appreciable (Fig. 4).

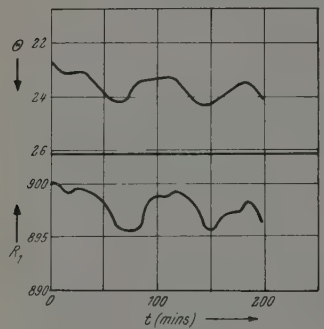


Fig. 4

In cells II and III the cell/air interface was minimised, although in the latter, conduction down the stainless steel capillaries introduced a source of error, with room temperature variations.

(d) *Thermistor power dissipation.* Relatively large thermistor power dissipations have been previously used[14,15] causing elevation in the thermistor tip temperature of 0.03 to 1.6° C. Such large initial temperature differences in the cell increase the possibility of convection[9] when ΔR values are being measured, unless a very small cell is used. The present circuitry allowed a minimum power dissipation of 3.6 μW, elevating each thermistor tip ca. 0.005° C. The cell volume was also reduced from 310 cm³ to 180 cm³ in order to minimise the possibility of convection even with ΔT values of order 0.10° C.

(e) *Drop addition.* During drop addition the cell equilibrium is necessarily upset. For reproducibility of solvent base line and ΔR values therefore it must be reproducibly disturbed.

Further improvements on the closed cell[5] could be made by (*I*) thermostating the ongoing liquid, preferably 2 or 3° C lower than the cell temperature, and (*II*) adding a constant number of drops. This number was maintained at 10 drops throughout. Thermostatting the ongoing liquid,

* Techne (Cambridge) Ltd., Duxford, England.

however, was not applied in the present investigation, a factor probably influencing the ΔR values obtained.

The effect of drop size is small, as previously observed[3,10,11]. However, it has not been possible to explain the observed efficiences (η) without the introduction[12] of a drop-size-dependent factor (Φ). This accounts for the heat lost from the solution drop, by conduction along the thermistor stem and by radiation. The former can be approximated by the simple conduction formula, and the latter by Stefan's relation, giving,

$$\Phi = \frac{k'' \cdot A}{k' \cdot S \cdot l} + \frac{4 \cdot A \, \sigma \cdot e \cdot T_0^3}{k' \cdot S},$$

i. e.

$$\Phi = \frac{\alpha}{r} + \beta \cdot r;$$

where;

k'' = thermal conductivity of the thermistor glass;
k' = thermal conductivity of air;
S = drop shape factor;
σ = Stefan's constant;
l = exposed thermistor length;
A = drop surface area;
e = emissivity of the drop surface;
r = drop radius;
T_0 = drop temperature;
α, β = constants.

This equation has a broad minimum at $r_m = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}$, when $\Phi_m = 2 \cdot \sqrt{\alpha \cdot \beta}$. At $r = 2 \cdot r_m$ and $r = \frac{1}{2} \cdot r_m$, $\Phi = \frac{5}{4} \cdot \Phi_m$. Since r_m has a value of about 0.1 to 0.2 cm, i. e. in the normal drop radius range, Φ and ΔR are approximately constant as observed.

The magnitude of Φ_m is much smaller than that observed[12], suggesting that a more rigorous treatment of the conduction factor in the above equation is necessary. This will alter the values of α, r_m, and Φ_m, but not the form of the derived equation.

The consideration of the above influences in the design of cells II and III resulted in reproducibility and stability of base line and solvent base line of the required order (Table I). The greater stability of cell II over cell III was due to the disturbing influence of the stainless steel capillaries in the latter.

Table I

T = 25° C Solvent: CCl_4

Cell	Solvent base line			Mean equilibration time (mins)	
	Stability	Reproducibility (σ)			
I	± 4.0	4.8	(9)	11.7	(9)
II	± 0.1	5.8	(4)	4.0	(9)
III	± 0.25	0.39	(14)	3.5	(10)

The figures in brackets represent the number of runs on which the results are based.

Reproducibility of ΔR value

The above considered conditions must also apply to the reproducibility of a ΔR value. Further influences are operative as below.

(a) *Thermistor tip washing.* This must be performed rapidly and efficiently to avoid (*I*) a rising thermistor tip temperature due to condensation and (*II*) incomplete washing off of the previous liquid. Ten drops were found to be the optimum, and were used throughout this investigation.

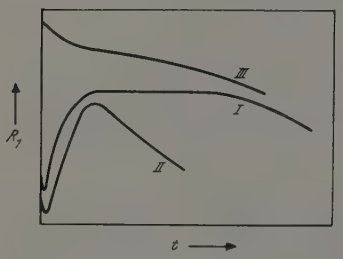


Fig. 5

Liquid retainers, e. g. cups[11,14] and spirals[17], would require a more thorough treatment. The latter however are advantageous in that they reduce the heat lost from the drop by conduction up the thermistor stem, but the possibility of drainage into the drop is serious.

(b) *The cell solution.* During ΔR value measurements the liquid in the base of the cell becomes increasingly contaminated with solutes. Provided that the thermistors are well matched i. e. with respect to their resistance and B value[19], no significant error is to be expected from this source.

(c) *Solution strength.* The variation of R_1 with time, after the addition of the solution drop, in ΔR value measurements, can take several forms (Fig. 5). In general, curve (*I*) is obtained, a steady state being reached before dilution slowly reduces R_1. As solute concentration rises, the duration of the steady-state decreases until a curve as (*II*) is obtained. Here dilution prevents a steady-state being attained and the maximum R_1 value reached gives a false ΔR value. If the ongoing liquid has a temperature higher than or the same as the cell temperature, a curve

such as (*III*) results, again no steady-state being reached. Solutes exerting their own vapour pressure or solvents with volatile impurities readily produce curves such as (*II*) and (*III*).

After due consideration of all these factors the ΔR reproducibility was about 1.0%.

Working temperature

The efficiency (η) in obtaining a theoretical ΔT value for a particular solution, and the ΔT value itself, decrease with falling temperature. It has been shown, however, that the corresponding ΔR value increases strongly with falling temperature, in spite of the above decreases[19], according to the equation,

$$\Delta R = \lambda \cdot e^{B/T}(1 - e^{-A \cdot T})^5;$$

where;

A = constant (ca. $5 \cdot 10^{-13}$ °C);
λ = constant;
T = thermistor temperature.

The dominant first term arises from thermistor characteristics[6].

In view of this fact 25° C was chosen as the optimum working temperature, since lower ones introduced difficulties with thermostat control and solubility. At 25° C a given ΔR value increases by 0.34% per 0.1° C temperature fall[19]. Overall thermostat control of ± 0.01° C was therefore desirable.

Molecular weight determinations

The calibration curves for the two solvents, produced regression lines of the form,

$$\Delta R = A + K \cdot m;$$

where;

m = molality of the solution;
A, K = constants, as below (Table II).

Table II

Cell III

Solvent	Solute	A	K	T° C
CCl_4	Benzil	0.7	6837	25.45 ± 0.10
$CHCl_3$	Hexachlorobenzene	0.02	7538	25.31 ± 0.01

The very high A value for CCl_4 benzil was probably due to strong solute solvent interactions. In the case of $CHCl_3$ hexachlorobenzene these are expected to be much reduced, a low value of A being observed.

Nevertheless, by inspection, a quadratic regression line was more suitable, a plot of $\frac{\Delta R}{w}$ vs. w giving,

$$\frac{\Delta R}{w} = 350.0 - 42.88\, w;$$

where;

w = weight of solute/100 g of solvent.

Theoretically such a non-linearity is to be expected and may amount[19] to about 1% at 0.04-m, due to (*I*) $\Delta R, \Delta T$ non-proportionality (*II*) dilution effect (*III*) $m \not\equiv$ mole fraction, alone. The effect of activity is expected to be more significant, it having been shown[18] that in the ebullioscopic method a 7% error is possible at 0.05-m concentration.

In order to minimise this non-linearity, an extrapolation procedure was adopted in the molecular weight determinations, ΔR values on three different solution strengths allowing a line of the form,

$$\frac{\Delta R}{w} = a + b \cdot w,$$

to be constructed. Hence,

$$M = \frac{10 \cdot k}{(\Delta R/w)_{w \to o}};$$

where;

M = molecular weight of the solute;
k = calibration constant.

Table III shows the results on a wide range of molecular weights with a standard deviation (σ) of 1.9%, after slight adjustment of the calibration constant to give minimum deviation.

Three results are excluded from this calculation. T. S. N. was a research compound of uncertain molecular weight. Benzoic acid, known to associate in many solvents including chloroform, had a type (*III*) curve (Fig. 5) and had to be determined by mixing with another solute. The resultant $\Delta R/w$ vs. w plot was extremely curved, and extrapolation was difficult. However, a reasonable molecular weight was obtained showing the feasibility of the method even for such compounds. Naphthalene gave similar molecular weight values in both solvents suggesting an r value[16] > 0.03, contrary to previous workers[13,14,16,17].

The determination was prolonged by the extrapolation procedure, two and a half hours being required for the higher molecular weight compounds. A total of only 14 mg was required for T. S. N. and less than 10 mg for all the other substances used.

Table III

Solvent: $CHCl_3$ Cell III

Solute	*a*	*b*	M. Wt.		% Error
			Th.	Fd.	
Benzoic Acid	697.6	—	122.2	114.9	— 6.0
Naphthalene	555.0	— 31.5	128.2	144.5	+12.9
Acetanilide	582.0	—156.4	135.2	137.8	+ 2.0
Azobenzene	431.7	— 43.5	182.2	185.8	+ 2.0
Benzil	383.4	— 35.3	210.2	209.1	— 0.5
p-Bromacetanilide	376.6	— 93.6	214.1	212.9	— 0.5
Sulphonal	362.1	— 60.1	228.3	221.5	— 3.0
Triphenylphosphine	303.1	— 23.4	262.3	264.6	+ 0.9
Atropine	276.0	— 33.6	289.4	290.5	+ 0.4
Mercury Phenyl Acetate	239.1	— 25.6	336.7	335.4	— 0.4
3′ : 4′ : 5 : 7 Tetra-methoxyisoflavone	237.3	— 46.6	342.3	337.9	— 1.2
Cholesterol	205.0	— 12.1	386.6	391.1	+ 1.2
Glucose Pentaacetate	205.7	— 6.14	390.3	389.7	— 0.1
Lactone of Eburicoic Acid	159.3	— 12.1	510.7	503.4	— 1.4
Seratin	150.4	— 34.3	514.6	533.2	+ 3.7
Methylacetylisodehydro-dihydroeburicoate	157.4	— 14.3	528.8	509.4	— 3.7
Sucrose Octaacetate	117.5	+ 2.52	678.6	682.5	+ 0.6
T. S. N.	49.3	— 6.02	ca. 1600	1627	—

Conclusions

This investigation has led to a better understanding of the conditions necessary for the thermoelectric microdetermination of molecular weight and of the conflicting opinions of various authors. The developed procedure, although slow, has an accuracy equal to that in the more usual methods. By working with more dilute solutions at a lower temperature or with more sensitive detection equipment the extrapolation procedure should be avoidable and a more rapid method possible. Such a development would require more exacting conditions, particularly with regard to temperature control and the drop addition technique.

Summary

The conditions required in the thermoelectric microdetermination of molecular weight have been investigated, and determinations using the modified procedure resulted in a standard deviation of 1.9% in the range 100–700.

Zusammenfassung

Die bei der thermoelektrischen Mikrobestimmung des Molekulargewichtes einzuhaltenden Bedingungen wurden untersucht. Bestimmungen nach dem modifizierten Verfahren zeigten in dem Gebiet zwischen 100 und 700 eine Standardabweichung von 1,9%.

Résumé

On a étudié les conditions exigées pour la microdétermination thermoélectrique du poids moléculaire. En apportant des modifications au procédé les résultats obtenus présentent un écart-type de 1,9% dans le domaine 100—700.

Literature

[1] *T. S. Sligh*, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **42**, 60 (1920).
[2] *A. V. Hill*, Proceed. Royal Soc. London **A 127**, 9 (1930).
[3] *E. J. Baldes*, J. Scient. Instruments **11**, 223 (1934).
[4] *B. B. Westfall* and *E. M. Landis*, J. Biol. Chem. **116**, 727 (1936).
[5] *N. Lifson* and *V. Lorber*, J. Biol. Chem. **158**, 209 (1945).
[6] *J. A. Becker*, *C. B. Green*, and *G. L. Pearson*, Electr. Eng. Trans. **65**, 713 (1946).
[7] *M. N. Fineman* and *J. W. McBain*, J. Physic. Coll. Chem. **52**, 881 (1948).
[8] *L. P. Hammett*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 287 (1950).
[9] *G. O. Langstroth*, *C. H. H. Diehl*, and *E. J. Winhold*, Canad. J. Res. **A 28**, 580 (1950).
[10] *A. P. Brady*, *H. Huff*, and *J. W. McBain*, J. Physic. Coll. Chem. **55**, 304 (1951).
[11] *G. B. Taylor* and *M. B. Hall*, Analyt. Chemistry **23**, 947 (1951).
[12] *C. G. McGee* and *B. R. Y. Iyengar*, Indian J. Physics **26**, 61 (1952).
[13] *S. B. Kulkarni*, Nature **171**, 219 (1953).
[14] *R. H. Muller* and *H. J. Stolten*, Analyt. Chemistry **25**, 1103 (1953).
[15] *B. R. Y. Iyengar*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **73**, 789 (1954).
[16] *W. I. Higuchi*, *M. A. Schwartz*, *E. G. Rippie*, and *T. Higuchi*, J. Physic. Chem. **63**, 996 (1959).
[17] *J. J. Neumayer*, Analyt. Chim. Acta **20**, 519 (1959).
[18] *J. V. Kennedy*, *R. J. Fries*, *L. J. Sullivan*, and *C. B. Willingham*, Analyt. Chemistry **31**, 1884 (1959).
[19] *C. Tomlinson*, M. Sc. Thesis, University of Liverpool. 1959.
[20] *W. Simon* and *C. Tomlinson*, Chimia **14**, 301 (1960).

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Münster i. W.

Chromatographische Trennung substituierter Carbonsäuren, Phenole und aromatischer Carbo- und Heterocyklen an abgewandelten Zellulosepapieren

Von

Fritz Micheel und Wilhelm Leifels

(Eingegangen am 24. Dezember 1960)

Die erfolgreichen Trennungen isomerer Säuren und Phenole[1] an Zellulosefilterpapieren, die mit Äthylenimin behandelt wurden, veranlaßten uns, weitere saure Stoffgemische, die bisher nicht oder nur schwierig zu trennen waren, an diesem basischen Ionenaustauscher zu chromatographieren.

Früher konnten an diesen Papieren nur Säuren und Phenole nachgewiesen werden, die im UV-Licht sichtbar sind. Die meist benutzten Säure-Basen-Indikatoren liefern keine Ergebnisse, da auf dem Polyäthylenimin-zellulose-Papier die Säuren von den freien NH_2-Gruppen salzartig gebunden werden.

Auf diesem basischen Papier sind jedoch folgende Sprühreagenzien anwendbar:

1. das Glucose-Anilin-Reagens[2] zum Nachweis von Säuren, soweit sie hinreichend stark sind;

2. das p-Nitro-phenyl-diazonium-borfluorid-Reagens[3] zum Nachweis von Stoffen mit phenolischen Hydroxylgruppen;

3. das 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazin-Reagens[4] zum Nachweis von Ketosäuren, Ketonen und Aldehyden.

Nach dem Sprühen mit diesem Reagens muß dessen Überschuß unter fließendem Wasser ausgewaschen werden, da die freie Salzsäure das Papier im Trockenschrank stark angreift.

Die Ergebnisse dieser Trennungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Trennungen an Poly-äthylenimin-zellulose-Papieren (Aufsteigende Chromatogramme)

	R_f-Wert	Gew.-% Stickstoff im Papier	Lösungsmittelgemisch	Nachweis
2,5-Dioxy-benzoesäure ...	0,30	1,1	n-Butanol—	p-Nitro-phenyl-
2,6-Dioxy-benzoesäure ...	0,41		Eisessig—Wasser	diazonium-bor-
2,4-Dioxy-benzoesäure ...	0,51		(4 : 1 : 5)	fluorid
3,5-Dioxy-benzoesäure ...	0,52			
3,4-Dioxy-benzoesäure ...	0,59			
2,6-Dioxy-benzoesäure ...	0,29	1,1	Sek. Butanol—	p-Nitro-phenyl-
3,5-Dioxy-benzoesäure ...	0,69		Ameisensäure—	diazonium-bor-
3,4-Dioxy-benzoesäure ...	0,70		Wasser	fluorid
2,5-Dioxy-benzoesäure ...	0,77		(75 : 15 : 10)	
2,4-Dioxy-benzoesäure ...	0,85			
Benzol-1,2,3-tricarbon-säure	0,04	1,9	Sek. Butanol—	UV-Licht
Benzol-1,2,4-tricarbon-säure	0,10		Ameisensäure— Wasser	(254 nm)
Benzol-1,3,5-tricarbon-säure	0,56		(75 : 15 : 10)	
Pyridin-dicarbonsäure(2,6)	0,03	1,1	n-Butanol—	UV-Licht
Pyridin-dicarbonsäure(3,5)	0,06		Eisessig —Wasser	(254 nm)
Pyridin-carbonsäure(2) ...	0,28		(4 : 1 : 5)	
Pyridin-carbonsäure(4) ...	0,36			
Pyridin-carbonsäure(3) ...	0,48			
Oxalsäure	0,02	1,1	n-Butanol—	Glucose-Anilin-
Malonsäure	0,07		Eisessig—Wasser	Reagens nach
Bernsteinsäure	0,28		(4 : 1 : 5)	*F. Micheel* und
Glutarsäure	0,46			*H. Schweppe*[2]
Adipinsäure	0,58			
Pimelinsäure	0,74			
Korksäure	0,82			
Azelainsäure	0,89			
Sebacinsäure	0,91			
α-Keto-propionsäure	0,20	1,1	Sek. Butanol—	2,4-Dinitro-
α-Keto-buttersäure	0,35		Ameisensäure—	phenyl-hydrazin-
α-Keto-n-valeriansäure ...	0,49		Wasser	Lösung
α-Keto-iso-valeriansäure .	0,50		(75 : 15 : 10)	
α-Keto-oenanthsäure	0,69			
α-Keto-caprylsäure	0,75			
m-Amino-benzoesäure	0,48	2,5	n-Butanol—	UV-Licht
p-Amino-benzoesäure	0,65		Eisessig—Wasser	(254 nm)
o-Amino-benzoesäure.....	0,77		(4 : 1 : 5)	

(Fortsetzung der Tabelle 1)

	R_f-Wert	Gew.-% Stickstoff im Papier	Lösungsmittelgemisch	Nachweis
o-Fluor-benzoesäure	0,62	1,9	n-Butanol—Eisessig—Wasser (4 : 1 : 5)	UV-Licht (254 nm)
m-Fluor-benzoesäure	0,85			
p-Fluor-benzoesäure	0,91			
2,6-Dinitro-phenol	0,19	2,9	n-Butanol – Eisessig—Wasser (4 : 1 : 5)	Erübrigt sich, da die Verbindungen selbst farbig sind
2,4-Dinitro-phenol	0,52			
2,5-Dinitro-phenol	0,92			
o-Oxy-benzaldehyd	0,02	2,7	n-Butanol—Pyridin -Wasser (3 : 1 : 1)	2,4-Dinitro-phenyl-hydrazin-Lösung
m-Oxy-benzaldehyd	0,08			
p-Oxy-benzaldehyd	0,16			
2-Chlor-4-nitro-benzoesäure	0,21	2,9	n-Butanol—Eisessig—Wasser (4 : 1 : 5)	UV-Licht (254 nm)
4-Chlor-3-nitro-benzoesäure	0,65			
4-Nitro-2-amino-phenol	0,28	2,3	n-Butanol—Pyridin—Wasser (3 : 1 : 1)	Erübrigt sich, da die isomeren Nitro-amino-phenole selbst farbig sind
5-Nitro-2-amino-phenol	0,77			

Mit den bisherigen Verfahren der Verteilungschromatographie an Acetylzellulose-Papieren ließen sich die aromatischen Kohlenwasserstoffe Anthracen und Pyren nicht trennen[5]. An Benzoylzellulose-Papieren gelingt durch absteigende Chromatographie die gute Trennung von Anthracen und Pyren neben 1,2-Benzanthracen. Höherkondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe, die an Acetylzellulose-Papieren schwierig zu chromatographieren sind, lassen sich an Benzoylzellulose-Papieren absteigend trennen. Diese Ergebnisse und die Trennung hydrophober heterocyklischer Basen an Acetylzellulose-Papieren sind in Tabelle 2 und 3 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Trennungen an Benzoylzellulose-Papieren (Durchlaufchromatogramme)

	R_b-Wert	Gew.-% Benzoyl-gruppen am Papier	Lösungsmittelgemisch	
1,2-Benzanthracen	0,55	30	Essigester—Dioxan—Wasser (0,6 : 3,3 : 4,7)	Nachweis: UV-Licht (254 nm). Laufzeit: 116 Std.
Pyren	0,85			
Anthracen	1,00			

(Fortsetzung der Tabelle 2)

	R_b-Wert	Gew.-% Benzoyl-gruppen am Papier	Lösungsmittelgemisch	
1,2-Benzo-coronen	0,40	30	Essigester—	Nachweis:
Perylen	0,70		Dioxan—Wasser	UV-Licht
Coronen	0,76		(0,6 : 3,3 : 4,7)	(254 nm).
1,12-Benzperylen	0,83			Laufzeit: 12 Tage
1,2-Benzpyren.....	1,00			

Tabelle 3. Trennungen an Acetylzellulose-Papieren (Durchlaufchromatogramme)

	R_b-Wert	Gew.-% Acetylreste am Papier	Lösungsmittelgemisch	
Carbazol.....	0,34	13,5	Essigester—	Nachweis:
2,3-Benzo-carbazol	0,47		Dioxan—Wasser	UV-Licht
7,8-Benzo-chinolin	0,80		(2,0 : 4,5 : 4,6)	(254 nm).
Acridin	1,00			Laufzeit: 17 Std.

Beschreibung der Versuche

Verbessertes Verfahren zur Darstellung von Poly-äthylenimin-zellulose-Papieren[1]

10 Streifen Whatman Nr. 1-Papiere (15 × 60 cm) werden über Nacht mit etwa 1000 ml Eisessig—Benzolsulfonsäure (20 : 1) vorbehandelt und anschließend 2 Stunden an der Luft getrocknet. Die vorbehandelten Papiere werden aufgerollt und in einem 2-l-Einkochglas mit einem Gemisch aus 1,25 l Dioxan, 125 ml Äthylenimin und 3 Tropfen 70%iger Perchlorsäure in einem Thermostaten 2 Stunden am Rückfluß bei 55° gehalten. Das Äthylenimin durchtränkt die Faser und wird in ihr polymerisiert. Das Papier enthält dann 3 bis 3,5 Gew.-% Stickstoff (bestimmt nach *Dumas*), entsprechend 10 bis 11 Gew.-% Poly-äthylenimin. Das Poly-äthylenimin kann der Faser durch langdauerndes Extrahieren mit heißem Wasser entzogen werden (vgl. Anm. 1). Nach Abgießen der Reaktionsflüssigkeit werden die Papiere in bekannter Weise weiterbehandelt[1].

Wir danken dem Kultusministerium des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Mitteln für diese Arbeiten.

Zusammenfassung

Es wird eine verbesserte Vorschrift für die Darstellung von Poly-äthylenimin-zellulose-Papieren[1] beschrieben und über weitere Trennungen

isomerer Säuren und Phenole an diesen Papieren berichtet. Einige schwer zu trennende aromatische Kohlenwasserstoffe lassen sich mit gutem Erfolg an Benzoylzellulose-Papieren[6] chromatographieren. Heterocyklische, hydrophobe Basen werden an Acetylzellulose-Papieren[7] getrennt.

Summary

A description is given of an improved procedure for the preparation of polyethyleneimine cellulose papers[1] and a report is given of additional separations on these papers of isomeric acids and phenols. Several aromatic hydrocarbons which are difficult to separate can be successfully chromatographed on benzoyl-cellulose papers[6]. Heterocyclic and hydrophobic bases are separated on acetyl cellulose papers[7].

Résumé

On décrit un mode opératoire amélioré pour la préparation des papiers à la polyéthylènimine-cellulose[1] et pour les séparations sur ces papiers d'acides isomères et de phénols. On peut effectuer avec un bon résultat la chromatographie sur papiers à la benzoyl-cellulose[6], de certains carbures d'hydrogène aromatiques difficiles à séparer. On a séparé des bases hétérocycliques hydrophobes sur papiers à l'acétyl-cellulose[7].

Literatur

[1] *F. Micheel* und *W. Schminke*, Chem. Ber. **91**, 984 (1958); es wurde inzwischen gezeigt (Diplomarbeit *O. Berendes*, Universität Münster, 1960), daß es sich bei den Papieren nicht um eine Verätherung der Zellulose, sondern um eine Einlagerung von Poly-äthylenimin handelt. Die Verwendung für die Chromatographie wird dadurch nicht beeinflußt.

[2] *H. Schweppe*, Dissertation, Münster 1954.

[3] *F. Sanger* und *H. Tuppy*, Biochem. J. **49**, 481 (1952).

[4] *F. Cramer*, Papierchromatographie, 4. Aufl. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie. 1958. S. 158.

[5] *F. Micheel* und *W. Schminke*, Angew. Chem. **69**, 334 (1957).

[6] *F. Micheel* und *P. Albers*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 489; Chem. Ber. **89**, 140 (1956).

[7] *F. Micheel* und *H. Schweppe*, Naturwiss. **39**, 380 (1952); Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 53; *F. Micheel*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **12**, 331 (1957).

Istituto Carlo Erba per Ricerche Terapeutiche Milano, Italien

Über die Mikrobestimmung von Halogen und Schwefel im Sauerstoffstrom

Von

E. Pella

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Dezember 1960)

Auf Grund einer kritischen Interpretation von Veröffentlichungen[1,18] über die Mikrobestimmung von Halogen und Schwefel durch Verbrennung im Sauerstoffstrom ohne Katalysator und an Hand unserer eigenen Erfahrungen auf diesem Gebiet haben wir festgestellt, daß diesem Analysenverfahren trotz seiner großen Verbreitung noch mancherlei Mängel anhaften. Wir haben versucht, die möglichen Fehlerquellen aufzudecken und vollkommen zu beseitigen. Das Hauptproblem besteht darin, die organische Substanz mit Sauerstoff möglichst schnell und vollständig zu verbrennen. Zu diesem Zweck muß man nach einer besonderen Art der Verbrennung suchen, die auch für leichtflüchtige und hochexplosive Substanzen zuverlässig ist und absolute Sicherheit für die vollständige Oxydation der flüchtigen Pyrolyseprodukte bietet.

Die Idee für die Art unserer Pyrolyse stammt aus den Arbeiten von *Korshun*[19], der als erster im Mikromaßstab das Mareksche Prinzip[20] der Verbrennung bei ungenügender Sauerstoffzufuhr anwendete, indem er die in einem Quarzröhrchen geschützte, organische Substanz in das Verbrennungsrohr einführte. Dieses Prinzip wurde teilweise bereits von *Kirsten*[21] und *Hintzsche*[12] verwendet, von *Kuck*[22] vollständig übernommen und kürzlich von *Večeřa*[23] mit dem Zonenverbrennungsverfahren in der C-H-Bestimmung verbessert. Die von uns vorgeschlagene Lösung besteht in der Verwendung reinen Sauerstoffs als Verbrennungs- und Transportgas unter Beibehaltung der gewöhnlichen mikroanalytischen Einrichtungen. Das für die Verbrennung der organischen Substanz verwendete Quarzrohr (Abb. 1) hat einen etwas größeren Durchmesser als üblich und ist mit zwei Quarzsinterplatten und zwei Schliffen versehen. Der Quarzschliff-

stöpsel ist mit einem Quarzstab verlängert (Abb. 2), der mit einem dünnwandigen Quarzröhrchen endet, das bequem in das Verbrennungsrohr eingeführt werden kann. Dieses Quarzröhrchen dient zur Aufnahme eines gewöhnlichen Platinschiffchens und ist gegen den Quarzstab durch einen engen Kanal für die zentrifugierten und offen gewogenen Flüssigkeitskapillaren verlängert. Die zu prüfende Substanz befindet sich somit zu Beginn der Analyse immer an der gleichen Stelle und in einer bestimmten Entfernung vom Langofen. Zugleich ist sie vor der direkten Berührung mit Sauerstoff geschützt und hängt genau in der Achse des Verbrennungsrohrs. So kann die Verbrennung der Substanz ohne weiteres und mit absoluter Sicherheit bei automatischer Verschiebung und gleichbleibender Geschwindigkeit des beweglichen Ofens durchgeführt werden. In dieser sauerstoffarmen Atmosphäre kann sich bei fortschreitendem Erhitzen auch eine explosive Substanz ruhig zersetzen, indem sich die entstehenden Dämpfe laufend und störungslos mit dem um das Quarzröhrchen fließenden Sauerstoff vermischen. Schmilzt jedoch die Substanz, so verteilt sie sich gleichmäßig zuerst auf der Innenfläche des Quarzschutzröhrchens und danach auf der des Verbrennungsrohres. Im ersten Fall spielt sich bereits am Ausgang des Röhrchens eine starke Oxydation der Pyrolysegase ab. Im zweiten, für die Flüssigkeiten typischen Fall erhält man dagegen eine Verteilung der Substanz auf großer Oberfläche und dann einen stufenweisen Transport der Substanzdämpfe gegen die stark erhitzte Zone des Langofens. Bei dieser Art der Pyrolyse wird eine heftige Verbrennung jedenfalls aus-

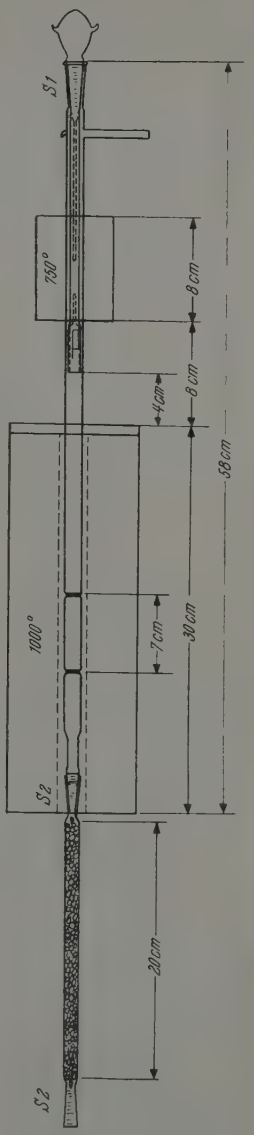


Abb. 1. Schema der Apparatur zur Halogen- und Schwefelmikrobestimmung. *S 1* und *S 2* Normalschliffe 11/10 und 7/10

geschlossen, und durch die gleichbleibende Stellung des Quarzschutzröhrchens wird jeder Substanzverlust durch zurückschlagende Explosion vermieden. Dieser Substanzverlust kann immer nur dann vorkommen, wenn das Quarzschutzröhrchen nicht im Verbrennungsrohr axial festgehalten wird. Durch diese Einrichtung kann zugleich der tote Raum vor der Pyrolysenzone verkleinert werden. Bei der erwähnten Methode ist eine zweite Verbrennung unnötig und daher erfordert die Analyse weniger Zeit. Da nun die Zersetzung nicht mehr direkt im Verbrennungsrohr stattfindet, wird dieses weitgehend geschont, bleibt sauber und hält länger. Wir haben mit dem gleichen Verbrennungsrohr einige tausend Analysen durchgeführt, ohne es auszuwechseln. Das innere

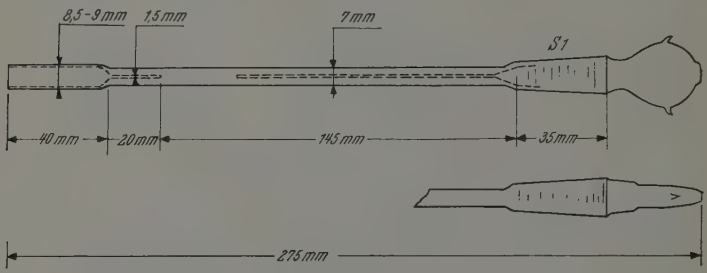


Abb. 2. Verlängerter Quarzschliffstöpsel mit Schutzröhrchen. *S 1* Kernschliff 11/10

Schutzröhrchen dagegen wird rascher verunreinigt und muß ungefähr nach tausend Analysen erneuert werden. Bei diesem System der Vorverbrennung wird außerdem die Bildung von Stickstoffoxyden auf ein Minimum reduziert[19]. Bei einigen Substanzen, die 15 bis 20% Stickstoff enthielten, haben wir keine Entstehung von Stickstoffdioxyd festgestellt.

Das Verbrennungsrohr, in dem die quantitative Oxydation der Pyrolysegase stattfindet, ist ein Quarzrohr mit zwei 3 mm dicken Sinterplatten, Porosität G 3, die 7 cm voneinander entfernt sind. Es hat einen äußeren Durchmesser von 13 mm, eine lichte Weite von 11 mm und wird von einem 30 cm langen, feststehenden Ofen auf zirka 1000° C erhitzt. Das Temperaturgefälle an den beiden Enden des Ofens wird so reguliert, daß an der Eintrittsstelle des Verbrennungsrohrs 750° C und an dessen Austrittsstelle, wo sich der Kernschliff befindet, 300° C eingehalten werden. Ein solches Quarzrohr mit Sinterplatten ist nach unserer Ansicht das wirksamste Verbrennungsrohr. Wir haben dessen Prüfung mit Semimikromengen Benzoesäure durchgeführt. Diese verursachen in dem Absorptionsapparat Kohlenstoffausscheidungen, wenn sich die Oxydationskapazität des Rohres als ungenügend erweist. Wenn man ein mit Platin-

wolle, Platinkontaktsternen, Quarzwolle oder feinen Quarzsplittern gefülltes Quarzrohr verwendet oder wenn Sinterplatten mit kleiner Porosität angewendet werden, kann man immer eine Kohlenstoffausscheidung feststellen.

Bis heute wurde nach der Kritik von *Wickbold*[24] das Verbrennungsrohr von *Grote Krekeler* nur für die Verbrennung von Substanzen mit kleinem (35%) Halogengehalt als wirksam betrachtet. Die Analyse ist somit nur sicher, wenn sich die Verbrennung langsam und vollständig abspielt[3]. Dieses Analysenverfahren ist also vom mikroanalytischen Standpunkt aus gesehen nicht befriedigend und daher haben viele versucht, es zu verbessern[2,3,5,7,8,12]. Uns schien es eigenartig, daß die intensive Wärmezufuhr für die Zerstörung der C—Cl-Bindung in den hoch halogenierten und resistenten Substanzen nicht genügen sollte. Unsere Überzeugung, daß es vielmehr an der Art der Pyrolyse der organischen Substanzen und der Führung der mit Sauerstoff verdünnten Pyrolysegase und organischen Dämpfe und nicht an der geringen Oxydationskapazität liegt, wurde durch die mit sehr flüchtigen und sehr halogen- und schwefelreichen Substanzen erhaltenen Analysenergebnisse der Tabelle 1 bestätigt. Die dort angeführten Resultate wurden alle mit dem verbesserten Analysenverfahren erhalten, das im experimentellen Teil beschrieben ist.

Tabelle 1. Analysenresultate nach Verbrennung flüssiger Substanzen im Sauerstoffstrom

Substanz	Einwaage mg	Halogen bzw. Schwefel			
		% ber.	% gef.		
A. Halogenhaltige Substanzen					
Tetrachlorkohlenstoff	2—3	92,19	92,11	92,18	92,30
Tetrachloräthylen	2—4	85,52	85,21	85,30	
Dichloräthan techn.	2—5	71,65	71,11	70,68	70,67
			70,77		
1,2,4-Trichlorbenzol	1—5	58,62	58,22	58,19	
m-Dichlorbenzol	2—5	48,22	48,13	48,75	48,30
Äthylenbromid	2—4	85,07	84,91	85,01	
B. Schwefelhaltige Substanzen					
Schwefelkohlenstoff techn.	2—3	84,22	83,15	83,40	
Thiophen	1—3	38,11	37,86	38,17	37,91
Thiophenol	3—4	29,10	28,91	28,73	28,80
N-Äthoxymethylen-methansulfonamid	3—5	21,13	21,18	21,03	
Diäthylsulfat	3—5	20,80	20,58	20,68	

Ein anderes Problem, das bei der Schwefelbestimmung durch Verbrennung im Quarzrohr noch ganz und gar nicht gelöst ist, ist die quanti-

tative Absorption der Verbrennungsgase. *Kirsten*[25] bezeichnet diese Absorption als schwierig und bevorzugt deshalb den oxydativ-reduktiven Aufschluß. Auch *Levy*[26] ist dieser Meinung und führt die Verbrennung in einer Knallgasflamme aus. *Alicino*[8] verwendet einen feuchten Sauerstoffstrom, um die Absorption der Schwefeloxyde zu erleichtern. Auch andere Autoren[3,7,12] haben diese Schwierigkeit bestätigt und spezielle Absorptionsapparate konstruiert, um die sogenannten SO_3-Nebel[27] zu verhindern. Andere wiederum bevorzugen die komplizierte Absorptionsmethode mit Silberwolle bei 500°.

In Abb. 1 ist unsere Absorptionsvorlage dargestellt. Sie ist ähnlich wie die von *Wagner*, nur daß unser Apparat vollständig aus Quarz hergestellt ist, einschließlich der Füllungsperlen. Wir konnten die Beobachtungen von *Wurzschmitt* und *Zimmermann*[5] bestätigen, daß Glasperlen die Ursache fehlerhafter Analysenergebnisse sind.

Zweifellos muß man das Problem der Absorption schwefelhaltiger Verbrennungsgase mit besonderer Aufmerksamkeit betrachten, da diese zu 80% in Form von Schwefeldioxyd, das weiter oxydiert und absorbiert werden muß, aus dem Rohr kommen.

In einigen Fällen kann man tatsächlich einige Minuten nach dem Analysenbeginn am Ausgang des Absorptionsapparates dichte, weiße Nebel beobachten, die dann fehlerhafte Analysenresultate bedingen. Diese weißen Nebel haben wir als ein Gemisch von Wasserstoffperoxyddämpfen und Ozon identifiziert. Dieses entsteht aus dem Schwefeldioxyd durch Reaktion mit dem erhitzten Wasserstoffperoxyd im ersten Teil des Absorptionsapparates. Dieses Phänomen wurde in der Literatur bereits beschrieben[28,29]. Das Ozon, das mit den Wasserstoffperoxyddämpfen mitgeführt wird, entsteht nicht nur aus der Reaktion von Schwefeldioxyd, sondern auch aus der Reaktion anderer Verbrennungsgase mit dem erhitzten Wasserstoffperoxyd. Außerdem ist dies keine allgemeine Erscheinung bei der Schwefelbestimmung, sondern nur auf einige Substanzen beschränkt, die wahrscheinlich ihren Schwefel plötzlich und nicht stufenweise als Schwefeloxyde abgeben. So erklärt sich, weshalb die Analysenresultate für einige Substanzen gut, für andere zu tief sind und stark streuen. *Wagner*, der diese Methode zuerst angewandt hat[14], erwähnt ebenfalls Schwefelverluste, wenn man als Absorptionsflüssigkeit 10- bis 15%iges Wasserstoffperoxyd verwendet. Er führt den Fehler auf die Bildung von Peroxyschwefelsäure zurück. Es ist klar, daß die Ozonbildung und der Durchgang von Ozon durch den Absorptionsapparat den Oxydationsvorgang des Schwefeldioxyds stören, weil außer Schwefelsäure auch andere Säuren entstehen. Wir haben die Natriumsalze dieser Säuren, die aus der in der Wärme durchgeführten Oxydation des Schwefeldioxyds mit Wasserstoffperoxyd entstehen, abgeschieden. Nachdem wir das Natriumsulfat, das 98 bis 99% der schwefelhaltigen

Säuren entspricht, abgetrennt hatten, haben wir von dem Rückstand ein IR-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigt das Vorhandensein von Natriumpersulfat und Natriumpyrosulfit. Es zeigt drei mittelstarke Banden zwischen 8,54 und 8,8 μ, 9,12 und 9,15 μ sowie 10,2 und 10,5 μ, die durch $S_2O_5^{2-}$ hervorgerufen werden. Ferner haben wir zwischen 13,1 und 14 μ eine vierte, sehr starke Bande festgestellt, die durch $S_2O_8^{2-}$ verursacht wird. Dies bestätigt die Bildung von Perschwefelsäure als Reaktionsprodukt von Ozon und schwefliger Säure[30] und die Bildung von Pyrosulfit, das möglicherweise aus der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Schwefeldioxyd in der Wärme entsteht.

Es ist interessant festzustellen, daß diese Nebenreaktionen mit der Verdünnung des Wasserstoffperoxyds stufenweise verschwinden. Bei 0,6%iger Konzentration sind sie kaum feststellbar. Sie verschwinden vollständig, wenn man die erste Hälfte des Absorptionsapparates mit dest. Wasser befeuchtet oder darauf achtet, die ersten 4 bis 5 cm der Quarzperlen nahe beim Langofen trocken zu lassen. Daraus geht hervor, daß sich die Oxydation von Schwefeldioxyd mit Wasserstoffperoxyd quantitativ nur bei relativ niedrigen Temperaturen abspielt und keineswegs von der Konzentration des Wasserstoffperoxyds abhängig ist. Die Absorption des entstehenden Schwefeltrioxyds erfolgt in den ersten 4 bis 5 cm des mit Wasser befeuchteten Absorptionsapparates und wird nur von einem Sauerstoffstrom gestört, der rascher ist als 25 ml/min. Wir verwenden als Absorptionsflüssigkeit 6%iges Wasserstoffperoxyd auch deshalb, weil höhere Konzentrationen die visuelle Erkennbarkeit des Umschlagspunktes bei der Titration der Schwefelsäure mit Bariumperchlorat und Thorin als Indikator beeinträchtigen. Wenn man nach unserer verbesserten Methode arbeitet, das heißt, wenn die Verbrennung vollständig und die Absorption einwandfrei ist, sind die erhaltenen Werte tatsächlich sehr genau und fast theoretisch, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist. Wird z. B. Dibenzyldisulfid, eine hochexplosive und sehr schwer verbrennbare Substanz, nach der bisher üblichen Methode verbrannt, erhält man die stark streuenden Resultate, wie sie am Schluß der Tabelle 2 dargestellt sind, was bei unserer Methode nicht der Fall ist.

Tabelle 2. Analysenresultate nach Verbrennung fester, schwefelhaltiger Substanzen im Sauerstoffstrom

Substanz	Einwaage mg	% ber.	% gef.		
Schwefel	1—3	100	99,84	99,81	99,40
Isopersulfoncyansäure	1—3	64,02	63,77	63,91	
Thioharnstoff	2—5	42,12	42,30	42,11	41,98
			42,14	42,27	42,05

(Fortsetzung der Tabelle 2)

Substanz	Einwaage mg	% ber.	% gef.		
2-Äthylthio-5-chlor-X-aminobenzothiazol ...	3—5	26,18	26,18	26,30	26,34
Methionin	2—6	21,50	21,43	21,65	21,47
Sulfanilsäure	2—6	18,51	18,48	18,53	18,55
Benzylthiuroniumchlorid .	2—8	15,82	15,91	15,81	15,70
			15,90	15,79	15,85
Dibenzylthioharnstoff	2—8	14,04	13,91	14,05	14,04
p-Toluolsulfamidcyklo-hexylharnstoff.....	2—8	10,82	10,77	10,85	10,80
			10,74	10,83	10,78
Dibenzyldisulfid	2—8	26,03	25,88	26,03	26,10
			26,00	26,18	25,82
			26,15	26,01	26,06
			25,54	25,72	25,94
			25,60	25,73	25,38
			A. V. 25,87	26,01	25,26
			24,70	25,58	25,71
			25,65	25,88	24,95

Die mit A. V. bezeichneten Resultate des Dibenzyldisulfids wurden mit dem alten Analysenverfahren, das heißt ohne Quarzschutzröhrchen und einwandfreie Absorption erhalten.

Wir haben nun feststellen wollen, ob sich diese Erscheinungen auch einstellen, wenn man die Kolbenmethode von *Schöniger*[31] anwendet. Tatsächlich haben wir festgestellt, daß die Ergebnisse unserer Methode und die der Kolbenmethode nicht genau übereinstimmen. Deren Resultate sind etwas niedriger. Die starke Verdünnung des Wasserstoffperoxyds (1% nach *Wagner*[14] und 0,6% nach *Alicino*[32]) sowie die Verschleierung des Fehlers in der Titerbestimmung der Bariumperchloratlösung haben tatsächlich das Phänomen verdeckt. Wenn man die Verbrennung in einem auf — 20° C abgekühlten Kolben und mit einer ganz gefrorenen Absorptionsflüssigkeit durchführt, erhält man höhere analytische Werte als mit dem normalen Verfahren (Tabelle 3). Sie entsprechen den Werten, die mit dem Verbrennungsrohr erhalten werden. Es scheint außerdem, daß die Kolbenverbrennung bei — 20° C viel ruhiger, vollständiger und weniger gefährlich ist.

Die visuelle Mikrotitration der Halogene in 96%iger Isopropanollösung (25 ml isopropanolische Waschflüssigkeit + 1 ml 6%iges Wasser-

stoffperoxyd, das aus dem Absorptionsapparat stammt) mit 0,01-n Silbernitratlösung und Dichlorfluorescein als Indikator nach *Wagner*[14,33] stellte bis vor kurzem die rascheste und einfachste Titrationsmethode dar. Sie hat aber einige Nachteile: Es ist unmöglich, kleinere Mengen als 300 μg zu titrieren. Bei großem Verbrauch an Titrierlösung wird der Farbumschlag schwer erkennbar. Bei Substanzen mit hohem Schwefel- und Stickstoffgehalt, die bei der Verbrennung viel Mineralsäure erzeugen, wird der Farbumschlag unscharf, bei gewissen Substanzen sogar unbrauchbar. Wir haben die visuelle Titration der Halogene nach *Sokolova* und Mitarb.[34] angewendet und etwas abgeändert. Sie ist frei von den oben genannten Fehlern. Es handelt sich um eine Titration in 90%iger Äthanollösung mit 0,01-n Quecksilberperchlorat und Diphenylcarbazon

Tabelle 3. Analysenresultate nach Verbrennung im Kolben

Substanz		% gef.			Mittelwert
Dibenzyldisulfid		25,53	25,73	25,62	25,67
26,03% S		25,88	25,72	25,75	
		25,55	25,83	25,65	
	A	25,75	25,37		
		26,09	26,06	26,08	26,02
		25,87	26,21	25,72	
	B	26,06	26,18	25,91	

A = Resultate nach normaler Verbrennung.
B = Resultate nach Verbrennung im abgekühlten Kolben.

als Indikator. Die mit Äthanol als Waschflüssigkeit versetzte Absorptionslösung der Halogenwasserstoffsäure ist das ideale Medium für diese Titrationsmethode, weil die Dissoziation des Quecksilberchlorids praktisch ausgeschaltet und die Farbe des Quecksilberdiphenylcarbazons in der äthanolischen, schwach sauren Lösung weitgehend verstärkt ist. Diese Titration hat den bemerkenswerten Vorteil, daß sie zum Schluß eine Färbung gibt, die mit einigen Tropfen 0,01-n Salzsäure wieder vollständig verschwindet. Die farblose Lösung kann zu der weiteren Titration der eventuell vorhandenen Schwefelsäure mit 0,01-n Bariumperchlorat und Thorin als Indikator verwendet werden. Es ist somit möglich, die Bestimmung von Halogenen und Schwefel in derselben Absorptionslösung durchzuführen. Die Werte für den Schwefel sind etwas ungenauer als die, die bei der direkten Titration erhalten werden, da der Salzgehalt der Lösung eine leichte Verschiebung des Endpunktes verursacht.

Durchführung der Analyse

Reagenzien

Medizinischer Sauerstoff aus einer Stahlflasche;
Wasserstoffperoxyd p. a., 6%ige Lösung;
Äthanol, 95%ig;
Isopropanol, 85%ig und 90%ig;
0,01-n Quecksilberperchloratlösung, 0,01-n Perchlorsäure, nach *Sokolova*[34] bereitet: 1,100 g HgO in 2,00 ml Perchlorsäure (d = 1,67) und 4 bis 5 ml dest. Wasser unter leichtem Erwärmen lösen, dann auf 1000 ml dest. Wasser exakt auffüllen. Die Lösung ist beständig.
Diphenylcarbazon: 1%ige, äthanolische Lösung;
0,01-n Bariumperchloratlösung, nach *Wagner*[14] bereitet;
Thorin: 0,2%ige, wäßrige Lösung.

Halogenbestimmung

Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms beträgt zirka 25 ml/min. Bevor der Sauerstoff ins Verbrennungsrohr eintritt, passiert er ein mit Ascarit und Anhydron gefülltes Reinigungsrohr und ein Rotameter. Der Absorptionsapparat wird mit Ausnahme der Schliffe vollständig mit Wasserstoffperoxyd (6%ig) befeuchtet. Die Verbindung zwischen Verbrennungsrohr und Absorptionsapparat wird durch trockene Schliffe hergestellt und befindet sich unmittelbar am Innenrand des Verbrennungsofens (Abb. 1), wo die Temperatur 300° beträgt. Für eine ununterbrochene Arbeit sind wenigstens zwei solcher Absorptionsapparate nötig. Diese werden durch den gleichen, exakt passenden Schliff mit dem Verbrennungsrohr verbunden. Der verlängerte Quarzschliffstöpsel mit dem Quarzröhrchen wird herausgenommen und das Platinschiffchen in das Quarzröhrchen eingeführt. Im Falle von Flüssigkeiten wird die offen gewogene, zentrifugierte Flüssigkeitskapillare, mit der offenen Spitze gegen den Langofen in den Kanal des Quarzröhrchens eingepaßt. Das Quarzschutzröhrchen darf nicht zu heiß sein; für flüchtige Flüssigkeiten wird es sogar abgekühlt, indem man es in Trockeneis steckt. Der Quarzschliffstöpsel wird eingeschoben und dann befestigt. Das eventuelle Umkippen des Schiffchens stört keineswegs. Der auf 750° C erhitzte, bewegliche Ofen wird bei einer Distanz von 8 cm (Abb. 1) vom Langofen genau am Rand des Quarzschutzröhrchens aufgesetzt, der Motor wird eingeschaltet und der vollautomatische Verbrennungsvorgang setzt ein. Die 8 cm werden vom beweglichen Ofen in genau 8 Minuten zurückgelegt. In der 10. Minute wird der bewegliche Ofen weggeschoben. Nach der 13. Minute ist die Analyse beendet. Man wartet jedoch bis zur 15. Minute, um das Quarzröhrchen etwas abkühlen zu lassen. Bei sehr flüchtigen Flüssigkeiten wird die Kapillare selbstverständlich geschlossen gewogen, in das Quarz-

schutzröhrchen eingefügt und im Innern mit der in Abb. 3 dargestellten Vorrichtung zerbrochen, während man von außen mit Trockeneis kühlt. In diesem Fall wird der auf 600° C erhitzte, bewegliche Ofen auf eine Distanz von 10 cm vom Langofen eingestellt. Bei besonders schwer verbrennbaren Substanzen wird die Temperatur des beweglichen Ofens, wenn er das Schiffchen erreicht hat, auf 1000° erhöht. Zu anorganischen oder metallorganischen Substanzen kann man Calciumphosphat, Kupferoxyd und Quarzpulver hinzufügen und auf 1300° C erhitzen[12]. Der Absorptionsapparat wird in der 15. Minute abgenommen und waagrecht auf ein Gestell gelegt, um ihn abkühlen zu lassen. Er wird dann im Gegenstrom mit 30 ml 95%igem Äthanol portionsweise in einen 200-ml-Kolben ausgewaschen, mit dest. Wasser nachgespült, abgeschleudert und

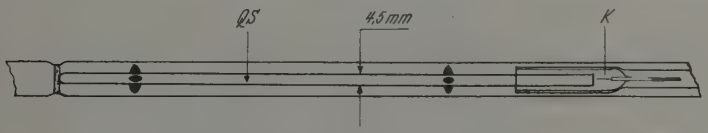


Abb. 3. Vorrichtung zum Zerbrechen der Kapillare. *QS* Quarzstäbchen mit an zwei Stellen angeschmolzenen Quarzfüßchen; *K* Kapillare

am Verbindungsschliff bis zum Glühen erhitzt. Die alkoholische Salzsäurelösung wird mit 2 Tropfen Diphenylcarbazonlösung versetzt und mit 0,01-n Quecksilberperchloratlösung titriert. Gegen Ende muß man stark schütteln. Der Farbumschlag von farblos in lila ist sehr scharf. Wenn man den Endpunkt unabsichtlich überschritten hat, kann man mit 0,01-n Salzsäurelösung wieder zurücktitrieren. Bei Abwesenheit von Chloridionen erhält man schon nach Zusatz von 0,01 ml der Maßlösung eine deutliche Lilafärbung.

Schwefelbestimmung

Der Analysenvorgang für schwefelhaltige Substanzen unterscheidet sich nur in folgenden Punkten: Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms beträgt 15 bis 20 ml/min. Der Absorptionsapparat hat eine nutzbare Länge von 20 cm. Davon werden nur 15 cm mit 6%igem Wasserstoffperoxyd befeuchtet, während 5 cm in Ofennähe trocken bleiben. Sind sie jedoch noch ein bißchen feucht von dest. Wasser, hat dies keinen störenden Einfluß. Nach der Verbrennung läßt man den Absorptionsapparat abkühlen und wäscht ihn mit 30 ml 85%igem Isopropanol aus. Die Schwefelsäure-Isopropanollösung wird mit einem Tropfen Thorin als Indikator versetzt und mit 0,01-n Bariumperchloratlösung titriert.

Gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel

Der Verbrennungsvorgang ist der gleiche wie der bei der Schwefelbestimmung. Der abgekühlte Absorptionsapparat wird mit 30 ml 90%igem

Isopropanol ausgewaschen. Dann folgt die Titration der Halogene, wie oben beschrieben. Wenn der Endpunkt erreicht ist, fügt man ungefähr 0,10 ml 0,01-n Salzsäure und 2 Tropfen Thorinindikator hinzu. Dann titriert man mit Bariumperchlorat bis zum zweiten Umschlagpunkt. Für die Bariumperchloratlösung wird ein leicht abgeänderter Titer verwendet.

Herrn Dr. *G. Tosolini* möchte ich für die Aufnahme und Interpretation des IR-Spektrums danken.

Zusammenfassung

Bei Durchführung einer sogenannten Vorverbrennung läßt sich die Halogen- und Schwefelmikrobestimmung durch Verbrennung im Sauerstoffstrom in einem mit zwei porösen Fritten versehenen Quarzrohr exakt ausführen. Diese Vorverbrennung gestattet, eine vollautomatische Verbrennung auch hoch flüchtiger und an Halogenen und Schwefel sehr reicher Substanzen durchzuführen. Über die Schwierigkeiten bei der Absorption der Schwefeloxyde mit Wasserstoffperoxyd wird berichtet.

Für die Mikrotitration der Halogenwasserstoffsäure wird die visuelle Titration mit 0,01-n Quecksilberperchloratlösung und Diphenylcarbazon als Indikator empfohlen.

Auf die Möglichkeit der gleichzeitigen Bestimmung von Halogen und Schwefel in derselben Absorptionsflüssigkeit wird hingewiesen.

Summary

By carrying out a so-called pre-combustion, the microdetermination of halogen and sulfur can be precisely accomplished by combustion in a quartz tube provided with two porous frits in a stream of oxygen. The pre-combustion permits the use of a completely automatic combustion of even highly volatile materials which contain much halogen and sulfur. The difficulties attending the absorption of sulfur dioxide with hydrogen peroxide are discussed.

The visual titration with 0.01 *N* mercury perchlorate solution and diphenylcarbazone as indicator is recommended for the microtitration of the halogen hydracid.

The possiblity of the concurrent determination of halogen and sulfur in the same absorption liquid is pointed out.

Résumé

En faisant ce que l'on appelle une précombustion, on peut réaliser exactement le microdosage des halogènes et du soufre par calcination dans un courant d'oxygène, dans un tube de quartz renfermant deux plaquettes poreuses. Cette précombustion permet d'effectuer une calcination entièrement automatique, même pour les substances très volatiles et très riches en halogènes et en soufre. La difficulté d'absorption des oxydes du soufre avec l'eau oxygénée est exposée.

Pour le microtitrage des hydracides halogénés, on recommande le titrage visuel avec une solution de perchlorate de mercure 0,01 *N* et la diphénylcarbazone comme indicateur.

On signale la possibilité du dosage simultané des halogènes et du soufre, dans le même liquide d'absorption.

Literatur

[1] *W. Grote* und *H. Krekeler*, Angew. Chem. **46**, 106 (1933).
[2] *H. Krekeler*, Angew. Chem. **50**, 337 (1937).
[3] *A. Schöberl*, *R. Jarczynski* und *P. Rambacher*, Angew. Chem. **50**, 334 (1937).
[4] *H. Senf* und *A. Schöberl*, Angew. Chem. **50**, 338 (1937).
[5] *B. Wurzschmitt* und *W. Zimmermann*, Z. analyt. Chem. **114**, 321 (1938).
[6] *C. W. Beasley*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 229 (1939).
[7] *O. Sundberg* und *G. L. Royer*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 719 (1946).
[8] *J. F. Alicino*, Analyt. Chemistry **20**, 85 (1948).
[9] *G. Ingram*, Mikrochem. **36/37**, 690 (1950); Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 893.
[10] *H. Wagner* und *F. Bühler*, Mikrochem. **36/37**, 641 (1951).
[11] *P. N. Fedoseev* und *M. K. Sobko*, Zhur. anal. Khim. **10**, 323 (1955).
[12] *E. Hintzsche*, Chem. Techn. **9**, 721 (1957).
[13] *J. Estevan* und *J. Serra*, An. real soc. espan. Fisica Quim. Ser. B **53**, 233 (1957).
[14] *H. Wagner*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 19.
[15] *M. Večeřa* und *D. Snobl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 28.
[16] *M. Večeřa* und *J. Bulušek*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 41.
[17] *E. J. Agazzi*, *E. M. Fredericks* und *F. R. Brook*, Analyt. Chemistry **30**, 1566 (1958).
[18] *E. Bladh*, *K. J. Karman* und *O. Andersson*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 60.
[19] *M. O. Korshun* und *U. A. Klimovova*, Zhur. anal. Khim. **2**, 274 (1947); **3**, 176 (1948).
[20] *I. Marek*, J. prakt. Chem. **1911**, 713; Bull. soc. chim. France **43**, 910 (1928).
[21] *W. J. Kirsten*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 289.
[22] *J. A. Kuck* und *P. L. Altieri*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1550.
[23] *M. Večeřa*, *F. Voitěch* und *L. Synek*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **25**, 93 (1960).
[24] *R. Wickbold*, Angew. Chem. **64**, 133 (1952).
[25] *W. J. Kirsten*, Mikrochem. **35**, 174 (1950); Proc. of the International Symposium on Microchemistry. Birmingham: Pergamon Press. 1959. S. 132.
[26] *R. Levy*, Proc. of the International Symposium on Microchemistry. Birmingham: Pergamon Press. 1959. S. 112.
[27] *E. D. Peters*, *G. C. Rounds* und *E. J. Agazzi*, Analyt. Chemistry **24**, 710 (1952).
[28] *A. Riche*, Bull. soc. chim. France (1) **2**, 178 (1860).
[29] *F. Ferraboschi*, Proc. Chem. Soc. **25**, 179 (1909).
[30] *L. J. Kashtanov* und *O. N. Oleshchuk*, J. Gen. Chem. (UdSSR) **6**, 1112 (1936).
[31] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 869.
[32] *J. F. Alicino*, Microchem. J. **2**, 83 (1958).
[33] *H. Wagner*, Private Mitteilung.
[34] *N. V. Sokolova*, *V. A. Orestova* und *N. A. Nikolajeva*, Zhur. anal. Khim. **16**, 442 (1959).

Laboratoire de Recherches micro-analytiques, 11, rue Pierre Curie, Paris 5e

Etude par spectrographie d'absorption infrarouge des produits de décomposition du mélange chlorate de potassium-bioxyde de manganèse

Par

Mlles **Maria del Carmen Miravet** et **Claude Rocchiccioli**

Avec 1 Figure

(Reçu le 28 décembre 1960)

La décomposition par la chaleur du chlorate de potassium constitua pendant longtemps un des procédés les plus employés pour préparer l'oxygène au laboratoire.

D'après différents auteurs[1], le chlorate de potassium commence à se décomposer après sa fusion vers 350°. Il se dégage de l'oxygène, et le produit final de la réaction est le chlorure de potassium. Il se formerait de façon transitoire du perchlorate de potassium $KClO_4$, décomposé à son tour en chlorure KCl.

L'addition de diverses substances permet de catalyser la décomposition. Ainsi, le sable, le kaolin, le verre pilé, inertes chimiquement, provoquent un abaissement de la température de destruction du chlorate. Agissent de même certains oxydes: bioxyde de manganèse, oxyde de fer-III, oxyde de cuivre-II, etc. Peut-on admettre dans ce cas la formation d'un composé peroxydé instable? Lorsqu'on prend du bioxyde de manganèse, il pourrait se former du permanganate de potassium[1].

Nous avons repris l'étude du mélange chlorate de potassium-bioxyde de manganèse, du point de vue de sa décomposition. Nous chauffons la substance dans le four d'une thermobalance Chévenard à enregistrement graphique. Les prises d'essai, contenant des quantités croissantes de bioxyde de manganèse, sont de 200 à 250 mg. La température croît linéairement de 150° par heure. On constate que la température initiale de décomposition du chlorate diminue quand la quantité de bioxyde augmente, comme on peut le voir sur le tableau suivant:

Mélange	Température initiale de décomposition
$KClO_3$ seul	440° ± 5°
$KClO_3$ + $^1/_{10}$ MnO_2	260° ± 5°
$KClO_3$ + $^1/_2$ MnO_2	205° ± 5°
$KClO_3$ + MnO_2	200° ± 5°

Dans les expériences suivantes, nous avons toujours utilisé le mélange $KClO_3 + MnO_2$. Nous reproduisons, Fig. 1, la courbe de thermolyse de ce mélange. Nous avons effectué des prélèvements aux divers points marqués:

A, juste avant la décomposition, vers 200°,
B et *C*, au cours de la décomposition, à 239 et 278°,
D, au début du palier final, à 296°,
E, sur le palier final, à 332°,

et nous les avons examinés à l'aide de la spectrographie d'absorption infrarouge. Le mélange est broyé finement, et incorporé à la vaseline. Nous enregistrons les spectres entre 300 et 1800 cm^{-1}, sur spectrographes Perkin-Elmer 12 C et 21, munis de prismes en bromure de césium et chlorure de sodium.

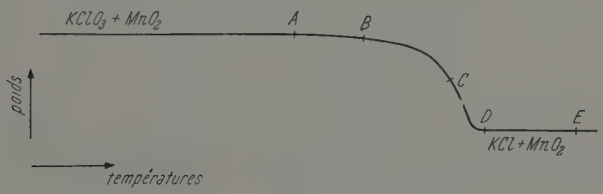


Fig. 1

Nous avons comparé les spectres obtenus avec ceux des produits de base, le chlorate de potassium $KClO_3$ et le bioxyde de manganèse MnO_2, et ceux des produits annoncés plus haut comme pouvant éventuellement se former, le perchlorate de potassium $KClO_4$ et le permanganate de potassium $KMnO_4$. Les nombres d'ondes sont indiqués en cm^{-1}.

$KClO_3$	479 (F)	619 (F)	933 (F)	968 (TF)	989 (TF)[2]
MnO_2	404 (F)	465 (f)	583 (F)		
$KClO_4$	624 (F)	935 (tf)	1075 (TF)	1150 (f)	
$KMnO_4$	385 (m)	400 (m)	837 (tf)	895 (TF)	

Les très fortes bandes de 1075 cm^{-1} pour le perchlorate et 895 cm^{-1} pour le permanganate (distinctes des bandes fortes du chlorate de potassium)

doivent permettre de déceler la présence, même en très petite quantité, de ces deux corps dans le mélange. Or, nous ne les observons jamais. Les résultats obtenus peuvent se résumer ainsi:

prélèvement *A*: bandes de $KClO_3$ et MnO_2;
prélèvement *B*: bandes de $KClO_3$ et de MnO_2;
prélèvement *C*: bandes de $KClO_3$ (affaiblies) et de MnO_2;
prélèvement *D*: bandes de MnO_2 (le chlorure alors formé est transparent dans l'infrarouge);
prélèvement *E*: bandes de MnO_2 (il y a également du chlorure de potassium dans le mélange).

Par ailleurs, nous avons effectué cette même réaction dans un ballon. Nous n'observons pas alors de coloration violette correspondant au permanganate. Quand nous reprenons le résidu par l'eau, la liqueur surnageante reste incolore.

En conclusion, nous pouvons donc penser que la formation transitoire de permanganate et de perchlorate est extrêmement douteuse. La température de décomposition du chlorate de potassium se trouve abaissée par l'addition de bioxyde de manganèse; mais ce dernier ne semble pas prendre part à la réaction.

Résumé

Le chlorate de potassium, chauffé avec du bioxyde de manganèse, donne de l'oxygène et du chlorure de potassium, sans formation transitoire de perchlorate et de permanganate de potassium.

Zusammenfassung

Kaliumchlorat zerfällt beim Erhitzen mit Mangandioxyd in Sauerstoff und Kaliumchlorid, ohne daß Perchlorat und Permanganat als Zwischenprodukte gebildet werden.

Summary

Potassium chlorate when heated with manganese dioxide yields oxygen and potassium chloride without transitory formation of potassium perchlorate and permanganate.

Bibliographie

[1] *P. Pascal*, Traité de Chimie minérale **1**, 264; 1ère édition. Paris: Masson et Cie.
[2] *C. Rocchiccioli*, Thèse, Paris 1960; Ann. chim. **5**, 1002 (1960).

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Zur Mikroanalyse wäßriger Salzlösungen

I. Mitt.: Die Verwendung der kritischen Mischungstemperatur zur Gehaltsbestimmung von Zinksalzlösungen

Von

Franz Gölles

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Dezember 1960)

Die Mikroschnellmethode nach *R. Fischer*[1] wurde von *Horner*[2] zur quantitativen Analyse wäßriger Salzlösungen verwendet. Er benützte als Testflüssigkeit (Tfl) Phenol und konnte damit bereits den Gehalt einer größeren Anzahl Salzlösungen ermitteln.

Eine nähere Untersuchung der von *Horner* angegebenen Werte durch *Pinter*[3], *G. Fischer* und den Verfasser ergab jedoch, daß einige dieser Salzlösungen Schwierigkeiten bei der Bestimmung machten. So kam es vor allem bei größeren Konzentrationen immer wieder zur Erscheinung des sogenannten „Kalbens", einer Abspaltung kugelförmiger Teilchen, die eine genaue Ablesung des MTk-Wertes unmöglich machten. *G. Fischer*[4] hat die Eignung einer Salzlösung zur Mikroschnellanalyse systematisch untersucht und ist hierbei auf interessante Ergebnisse gestoßen.

Er fand, daß sich Phenol oder auch Phenolum liquef. (DAB VI), das von mir erstmals an Stelle reinen Phenols verwendet wurde[5], nur auf ganz bestimmte Typen von Salzlösungen ein und desselben Kations anwenden ließ. So waren Sulfate von ein-, zwei- und auch dreiwertigen Elementen durchaus nicht mit Phenolum liquef. bestimmbar, ebensowenig die Phosphate und die Cyanoferrate(II) und (III). Hingegen ließen sich Nitrate und Halogenide mit alleiniger Ausnahme des Natriumchlorids bis zu einem Gehalt von 10 Gew.-%, oft auch noch gesättigte Lösungen einwandfrei bestimmen.

Von diesen Überlegungen ausgehend wurden einige Salze des Zinks, die nach bestimmten Gesichtspunkten ausgewählt wurden, auf ihre Eignung zur Mikroschnellbestimmung nach *Fischer* untersucht. Durch

Verteilungsversuche wurde getrachtet, über die Löslichkeitsverhältnisse, zunächst bei Zimmertemperatur, Aufschluß zu gewinnen.

Für die vorliegenden Untersuchungen wählte ich von den Salzen des Zinks das Sulfat, das Nitrat, das Chlorid und das Acetat und werde in späteren Mitteilungen über Löslichkeitsversuche mit diesen Salzen in den verwendeten Tfl, Verteilungsversuche bei höheren Temperaturen und deren thermodynamische Auswertung eingehend berichten.

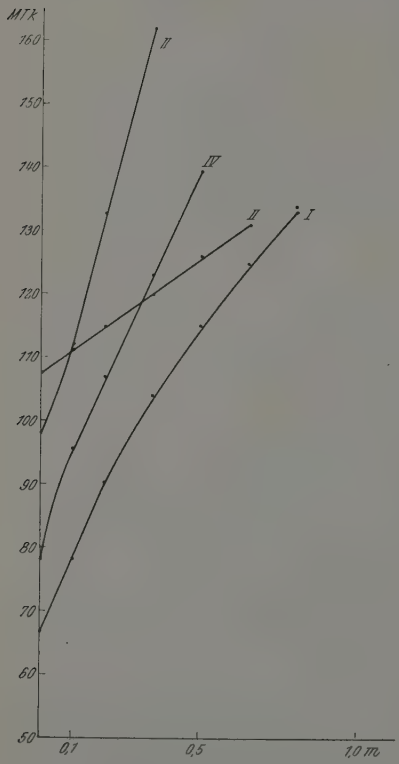


Abb. 1. Mikroeichkurven wäßriger $ZnSO_4$-Lösungen gegen verschiedene Testflüssigkeitsgemische. I n-Pentanol + Methanol (1 : 1), II n-Hexanol + Methanol (1 : 1), III n-Pentanol + Glykol (1 : 1), IV n-Butanol + i-Propanol (2 : 1)

Als Tfl wurden wieder die von *Fischer* und *Kartnig*[6] angegebenen, gegen reines Wasser verwendbaren Substanzen auf ihre Eignung zur Bestimmung untersucht. Als neue Tfl kam zur Bestimmung des Zinknitrats der Methylester der Acetessigsäure zur Verwendung. Dieser siedet bei 169,5° C, hat einen Brechungsindex von 1,4182 und zeigt gegen bidest. Wasser eine MTk von 24°. In dieser Hinsicht stellt er eine ideale Tfl dar.

Die Bestimmung des Sulfates konnte mit keiner der angeführten Tfl vorgenommen werden. Daher mußte ich ein Testflüssigkeitsgemisch verwenden. Als solches diente zunächst ein Gemisch von n-Pentanol mit abs. Methanol im Verhältnis 1 : 1; dann variierte ich die Bestandteile und die Volumverhältnisse in der Absicht, gegebenenfalls bessere Empfindlichkeiten zu erzielen.

Das Nitrat wurde einwandfrei mit prim. n-Butanol sowie mit Acetessigsäuremethylester im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich 0 bis 1,0-m getestet, wogegen sich Phenolum liquef. nur bis zu 0,66-m Konzentration, das entspricht 11,13 Gew.-% wasserfreies Salz, und sek. Butanol bis zu 5,78 Gew.-% verwenden ließen.

Zur Bestimmung des Zinksulfats wurde zunächst eine Anzahl von Testlösungen der Stärke 0 bis 1,0-m durch Auflösen von $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ p. a. Merck in Wasser und nachherige komplexometrische Titration bereitet. Als Tfl verwendete ich Gemische von n-Pentanol und abs. Methanol (1 : 1) (I), n-Hexanol und Methanol (1 : 1) (II), n-Pentanol und Glykol (1 : 1) (III) und schließlich n-Butanol und i-Propanol (2 : 1) (IV). Tabelle 1 und Abb. 1 zeigen die Ergebnisse.

Tabelle 1. Bestimmung von $ZnSO_4$ in wäßrigen Lösungen durch Testflüssigkeitsgemische
WP bedeutet die MTk der Tfl gegen reines Wasser (Wasserpunkt)

Nr.	m	Gew.-%	I	II	III	IV
WP:	0,0	0,0	67,0	98,0	107,5	78,0
1	0,103	1,64	78,0	112,0	111,5	95,5
2	0,206	3,04	90,5	133,0	115,0	107,0
3	0,352	5,38	104,0	162,0	120,0	123,0
4	0,50	7,43	115,0	—	126,0	139,5
5	0,65	9,50	125,0	—	131,0	—
6	0,8	11,50	135,5	—	134,0	—
7	1,0	13,90	—	—	—	—
1° C zeigt an: Gew.-%			0,173	0,084	0,435	0,121
Mole/l			0,012	0,006	0,03	0,008

Am empfindlichsten ist also das Tfl-Gemisch II, allerdings sind seiner Verwendbarkeit für $ZnSO_4$ bei einer Molarität von 0,35 Grenzen gesetzt. Hingegen lassen sich Gemisch I und Gemisch III sicher bis zu einem Gehalt von 11,5 Gew.-% ≡ 0,8-m verwenden. Als am wenigsten empfind-

Tabelle 2. Bestimmung von Zinkacetat in wäßrigen Lösungen mit Hilfe von Phenolum liquef., prim. n-Butanol, p- und m-Kresol
WP = MTk der jeweiligen Tfl gegen reines Wasser (Wasserpunkt)

Nr.	m $(ZnCH_3COO)_2$	Gew.-%	Phenolum liquef.	prim. n-But.	p-Kresol	m-Kresol
WP:	0,0	0,0	65,5	128,5	143,0	150,0
1	0,063	1,14	64,5	127,0	142,0	148,5
2	0,125	2,23	63,0	126,0	141,5	147,0
3	0,248	4,35	60,5	123,5	139,5	145,0
4	0,381	6,54	58,0	120,5	137,0	142,5
5	0,505	8,50	55,5	118,0	135,0	140,5
6	0,76	11,50	51,0	113,5	129,5	135,5
7	0,91	14,40	48,0	110,0	126,0	132,0
8	1,03	15,91	46,0	108,0	123,0	128,5
1° C zeigt an: Gew.-%			0,82	0,78	0,8	0,74
Mole/l			0,053	0,05	0,051	0,048

lich zeigte sich Gemisch III. Gemisch IV läßt sich bis zu einem Prozentsatz von 7,4 Gew.-% ≡ 0,5-m verwenden und zeigt eine hinreichende Empfindlichkeit.

Die Bestimmung des Zinkacetats war mit den angeführten Tfl möglich, o-Kresol wurde jedoch wegen der ungünstigen Lage seiner MTk als praktisch nicht verwendbar ausgeschieden.

Für die Bestimmung des Zinknitrats fanden die angeführten Tfl Verwendung.

Tabelle 3. Bestimmung von Zinknitrat in wäßrigen Lösungen mit den Tfl Phenolum liquef., prim. n-Butanol, sek. Butanol und Acetessigsäuremethylester
WP = Wasserpunkt

Nr.	m Zinknitrat	Gew.-% Zinknitrat	Phenolum liquef.	MTk gegen prim. n-But.	MTk gegen sek. But.	MTk gegen Acetessigsäuremethylester
WP:	0,0	0,0	65,5	128,5	114,5	24,0
1	0,101	1,9	74,0	132,0	126,5	30,0
2	0,206	3,77	82,5	137,0	140,0	39,5
3	0,35	5,78	93,0	143,5	155,0	50,0
4	0,505	8,35	104,0	150,0	—	62,5
5	0,66	11,13	115,0	156,5	—	74,0
6	0,81	13,35	—	163,0	—	85,5
7	1,00	16,00	—	170,0	—	100,5
1° C zeigt an:	Gew.-%		0,225	0,38	0,142	0,21
	Mole/l		0,013	0,024	0,008	0,012

Tabelle 4. Bestimmung von Zinkchlorid in wäßrigen Lösungen mit den Tfl m-Kresol, Phenolum liquef., Acrylnitril und Adipinsäuredinitril
WP = Wasserpunkt

Nr.	m	Gew.-%	m-Kresol	MTk gegen Phenolum liquef.	MTk gegen Acrylnitril	MTk gegen Adipinsäuredinitril
WP:	0,0	0,0	150,0	65,5	129,0	100,0
1	0,101	1,36	152,5	74,0	130,0	99,0
2	0,200	2,61	155,5	80,0	131,0	97,5
3	0,36	4,69	159,0	88,0	134,0	95,5
4	0,5	6,38	162,5	94,0	135,0	94,0
5	0,66	8,25	165,5	98,0	136,5	91,5
6	0,75	9,25	168,0	100,0	137,5	90,0
7	0,91	11,00	171,5	102,5	139,5	88,5
8	1,01	12,20	174,0	104,0	141,0	87,0
1° C zeigt an:	Gew.-%		0,51	0,31	1,01	0,93
	Mole/l		0,042	0,026	0,80	0,75

Da $Zn(NO_3)_2$ sehr hygroskopisch ist, wurde eine 2-m Stammlösung entsprechend verdünnt und ihr Titer nachher komplexometrisch geprüft.

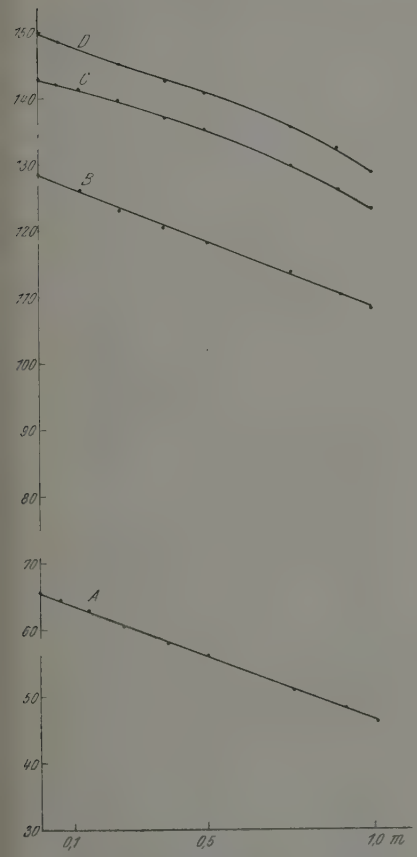


Abb. 2. Mikroeichkurven wäßriger Zinkacetatlösungen gegen verschiedene Tfl. *A* Phenolum liquef.. *B* prim. n-Butanol, *C* p-Kresol, *D* m-Kresol

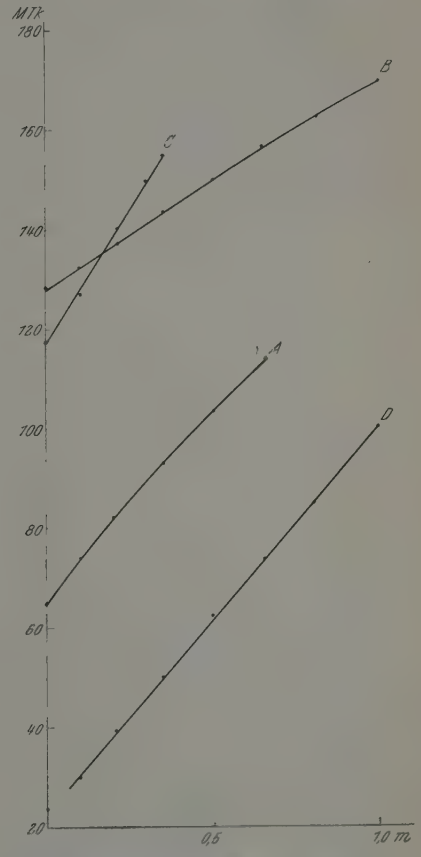


Abb. 3. Mikroeichkurven wäßriger $Zn(NO_3)_2$-Lösungen gegen verschiedene Tfl. *A* Phenolum liquef., *B* prim. n-Butanol, *C* sek. Butanol, *D* Acetessigsäuremethylester

Von den bisher untersuchten Halogeniden wurde das Chlorid mit m-Kresol, Phenolum liquef. sowie mit Acrylnitril und Adipinsäuredinitril getestet. Die Ergebnisse finden sich in der vorstehenden Tabelle 4.

Im Falle des prim. n-Butanols zeigte sich die Empfindlichkeit bei den untersuchten Salzlösungen am größten für das Nitrat und am kleinsten

für das Acetat. Phenolum liquef. zeigte zunehmende Empfindlichkeit in der Reihenfolge Nitrat—Chlorid—Acetat.

Die Ergebnisse finden sich in den Abb. 2 bis 4.

G. Fischer[4] hat die Zusammenhänge zwischen der Empfindlichkeit der Bestimmung und der Löslichkeit der zu bestimmenden Verbindung in der Tfl in mehreren Fällen eingehend studiert. Er fand, daß eine Tfl für den angestrebten Zweck dann brauchbar ist, wenn die Löslichkeit der in Wasser gelösten und zu bestimmenden Substanz in der Tfl ganz bestimmte Größen erreicht. So ist bei einem Gehalt von 0,02 bis 0,2 Gew.-% in der Tfl gelöster Substanz die Bestimmung gut durchführbar, die MTk-Eichkurve steigt an. Desgleichen ist die Bestimmung durchführbar, jedoch mit abfallender Eichkurve, wenn der Prozentgehalt 2 bis 8% beträgt. Bei einem Prozentgehalt von 0,2 bis 1,0% ist die Bestimmung undurchführbar, da keine oder eine zu geringe Empfindlichkeit vorliegt. Bei extrem schlechter oder extrem guter Löslichkeit wird das System gleichfalls unbrauchbar und liefert reproduzierbare MTk-Werte nur bis zu einem Gehalt der zu untersuchenden wäßrigen Lösung von höchstens 1 Gew.-%.

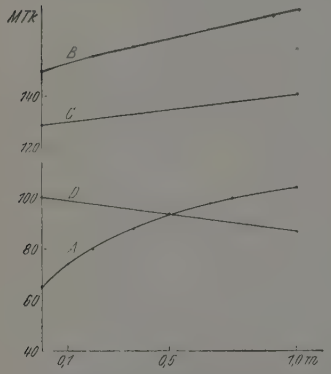


Abb. 4. Mikroeichkurven wäßriger $ZnCl_2$-Lösungen gegen verschiedene Tfl. *A* Phenol. liquef., *B* m-Kresol, *C* Acrylsäurenitril, *D* Adiponitril

Diese von *G. Fischer* gefundenen Regelmäßigkeiten machen sich auch im Verteilungsversuch bemerkbar.

Es wurden die Lösungen der vier Zinksalze mit den verwendeten Tfl, vor allem mit prim. n-Butanol und mit Phenolum liquef., und das Sulfat mit den verwendeten Testflüssigkeitsgemischen ausgeschüttelt.

Dazu wurden vorgelegte Mengen Salzlösung mit gleich großen Volumteilen Tfl 1 Stunde geschüttelt, sodann 5 Stunden zwecks sicherer Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes im Thermostaten belassen.

Die folgende Tabelle und die Abb. 5 geben die mit prim. n-Butanol erhaltenen Verteilungsergebnisse wieder.

Die Ergebnisse der Tabelle 6 sind in Abb. 6 graphisch dargestellt. Das Tfl-Gemisch IV liefert keine graphisch darstellbaren Werte. Theoretisch müßte die Verteilungsisotherme wie in Abb. 6 oben strichliert dargestellt verlaufen.

Die in Abb. 5 und 6 dargestellte Abhängigkeit von P_x von den Ausgangskonzentrationen m ergibt durchaus verschieden verlaufende

Tabelle 5. Verteilungsversuche mit prim. n-Butanol
Konzentrationsangaben in mol/l

Nr.	m	c_0	c_w	α	P_α
			I. $ZnSO_4$		
1	0,101	0,009	0,092	0,1	9,1
2	0,202	0,014	0,188	0,074	6,9
3	0,35	0,02	0,33	0,061	5,7
4	0,502	0,026	0,476	0,054	5,2
5	0,672	0,027	0,645	0,044	4,3
6	0,79	0,035	0,755	0,046	4,4
7	1,0	0,070	0,930	0,075	6,5
			II. $Zn(CH_3COO)_2$		
1	0,063	0,007	0,056	0,125	11,1
2	0,125	0,014	0,111	0,127	11,3
3	0,250	0,028	0,222	0,130	11,6
4	0,381	0,045	0,336	0,134	11,9
5	0,505	0,062	0,443	0,142	12,4
6	0,760	0,10	0,660	0,153	13,4
7	1,03	0,15	0,880	0,171	14,6
			III. $Zn(NO_3)_2$		
1	0,101	0,001	0,1	0,01	1,0
2	0,206	0,01	0,196	0,052	4,9
3	0,35	0,025	0,362	0,078	7,2
4	0,505	0,0425	0,458	0,094	8,6
5	0,66	0,077	0,586	0,131	11,6
6	0,81	0,092	0,714	0,136	12,0
7	1,00	0,130	0,875	0,149	14,2
			IV. $ZnCl_2$		
1	0,106	0,012	0,093	0,128	11,4
2	0,22	0,024	0,195	0,122	10,9
3	0,367	0,048	0,322	0,149	13,0
4	0,51	0,072	0,437	0,165	14,2
5	0,664	0,120	0,557	0,216	17,8
6	0,755	0,116	0,693	0,181	15,3
7	1,05	0,178	0,845	0,211	17,4

m = Konzentration der Salzlösung vor dem Ausschütteln;
c_0 = Konzentration der organischen Phase nach dem Ausschütteln;
c_w = Konzentration der wäßrigen Phase nach dem Ausschütteln;

$$\alpha = \frac{c_0}{c_w};$$

$$P_\alpha = \frac{100 \cdot \alpha}{1 + \alpha}.$$

Kurven. Für die Eignung des betreffenden Systems zur MTk-Untersuchung lassen sich daraus folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Kurve steigt stetig und ziemlich steil an [z. B. $Zn(NO_3)_2$, Kurve *C* in Abb. 5]: Das System liefert auf dem Kofler-Heiztisch reproduzierbare MTk-Werte und zeigt einen guten Empfindlichkeitsgrad. Die P_α-Werte liegen zwischen 1 und 15%.

2. Die Kurve steigt flach an, die P_α-Werte liegen relativ hoch, nehmen aber wenig zu. Das System liefert reproduzierbare MTk-Werte, ist aber weniger empfindlich. Handelt es sich um ein Salz mit organischem Anion (Acetat, Oxalat usw.), so zeigt die MTk-Kurve fallende Tendenz.

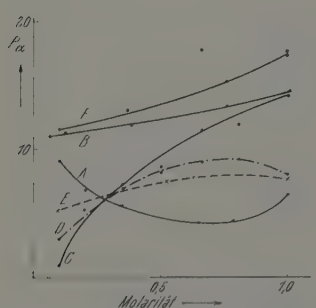


Abb. 5. Prozentische Verteilung einiger Systeme in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration *m*. *A* $ZnSO_4$-H_2O/prim. n-Butanol, *B* Zinkacetat-Wasser/prim. n-Butanol, *C* Zinknitrat-Wasser/prim. n-Butanol, *D* Zinknitrat-Wasser/Phenol. liquef., *E* Magnesiumsulfat-Wasser/prim. n-Butanol, *F* $ZnCl_2$-Wasser/prim. n-Butanol

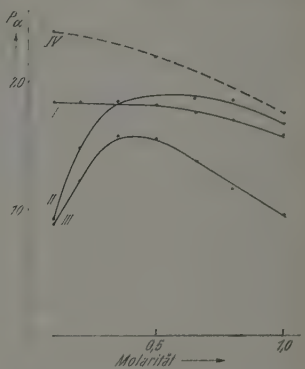


Abb. 6. Prozentische Verteilung wäßriger Zinksulfatlösungen in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration. TH-Gemische wie in Abb. 1, IV: Theoretischer Verlauf der Verteilung von $ZnSO_4$ im Lösungsmittelgemisch IV (strichliert)

3. Die Kurve fällt steil ab, sie geht durch ein Minimum. Das System ist höchstwahrscheinlich für eine MTk-Untersuchung unbrauchbar.

4. Die Kurve steigt flach an, die P_α-Werte liegen unter 8%. Das System ist zur Mikrountersuchung voraussichtlich gleichfalls unbrauchbar.

Für das prim. n-Butanol werden die Fälle 1 bis 4 von den Systemen Zinknitrat, Zinkacetat, Zinksulfat und schließlich mit Magnesiumsulfat wiedergegeben.

Die Kurve *E* in Abb. 5 stellt das Verteilungsverhalten des Magnesiumsulfats zwischen Wasser und prim. n-Butanol dar.

Man muß sich aber darüber im klaren sein, daß die hier gegebenen Richtlinien keine strenge Gültigkeit beanspruchen dürfen. Näheren Aufschluß über die Zusammenhänge zwischen Verteilungsverhalten und

Tabelle 6. Verteilungsversuche mit Testflüssigkeitsgemischen und wäßrigen $ZnSO_4$-Lösungen

Konzentrationsangaben wie in Tabelle 5. Gemisch I: n-Pentanol + Methanol (1 : 1), II: n-Hexanol + Methanol (1 : 1), III: n-Pentanol + Glykol (1 : 1) und IV: n-Butanol + i-Propanol (2 : 1)

Nr.	m	c_0	c_w	α	P_α
		Testflüssigkeitsgemisch I			
1	0,101	0,018	0,082	0,220	18,3
2	0,206	0,038	0,168	0,224	18,3
3	0,352	0,065	0,288	0,221	18,1
4	0,500	0,090	0,410	0,219	18,0
5	0,661	0,123	0,537	0,212	17,5
6	0,800	0,135	0,665	0,203	16,9
7	1,000	0,158	0,842	0,187	15,7
		Testflüssigkeitsgemisch II			
1	0,101	0,009	0,092	0,095	9,1
2	0,206	0,031	0,176	0,174	14,7
3	0,352	0,064	0,247	0,221	18,1
4	0,500	0,094	0,406	0,232	18,8
5	0,661	0,123	0,538	0,228	18,6
6	0,800	0,149	0,641	0,226	18,4
7	1,000	0,166	0,820	0,198	16,6
		Testflüssigkeitsgemisch III			
1	0,101	0,009	0,092	0,097	8,85
2	0,206	0,028	0,206	0,137	12,10
3	0,352	0,055	0,297	0,185	15,60
4	0,500	0,076	0,424	0,182	15,40
5	0,661	0,088	0,573	0,158	13,65
6	0,800	0,092	0,708	0,130	11,50
7	1,000	0,094	0,906	0,104	9,40
		Testflüssigkeitsgemisch IV			
1	0,101	0,024	0,073	0,31	23,8
2	0,206	0,047	0,160	0,29	22,5
3	0,352	0,066	0,285	0,23	18,7
4	0,500	0,109	0,390	0,28	21,9
5	0,661	0,145	0,516	0,28	21,9
6	0,800	—	—	—	-
7	1,000	0,173	0,827	0,21	17,4

MTk-Reproduzierbarkeit gibt die Auftragung der Aktivitätenquotienten a_0/a_w gegen a_w, die in der II. Mitteilung eingehend behandelt wird.

Zum Schluß wurde zu Vergleichszwecken die Verteilung des $Zn(NO_3)_2$ im System Wasser Phenolum liquef. untersucht. Außerdem sind in der Tabelle 7 die Verteilungsverhältnisse von Magnesiumsulfat zwischen Wasser und prim. n-Butanol wiedergegeben.

Tabelle 7. Verteilungsverhalten von $Zn(NO_3)_2$ zwischen Wasser und Phenolum liquef. und von $MgSO_4$ zwischen Wasser und prim. n-Butanol

Nr.	m	c_o	c_w	α	P_α
	1. $Zn(NO_3)_2$ in Wasser/Phenolum liquef.				
1	0,101	0,003	0,098	0,031	3,0
2	0,206	0,011	0,195	0,056	5,3
3	0,35	0,024	0,326	0,075	7,0
4	0,505	0,041	0,464	0,090	8,2
5	0,66	0,066	0,600	0,099	9,0
6	0,81	0,080	0,730	0,109	9,2
7	1,0	0,080	0,920	0,087	8,0
	2. $MgSO_4$ in Wasser/prim. n-Butanol				
1	0,095	0,005	0,09	0,055	5,22
2	0,535	0,04	0,492	0,081	7,54
3	0,635	0,05	0,585	0,085	7,88
4	1,05	0,08	0,96	0,083	7,73

Von den beiden Systemen der Tabelle 7 liefert das erste reproduzierbare MTk-Werte, das zweite jedoch, wie zu erwarten war, nicht. Die Kurve zu Nr. 1 findet sich strichpunktiert unter D in Abb. 5. Sie zeigt einen ansteigenden, dem Ende zu leicht abfallenden Verlauf. Das System ist bis zu einer Konzentration von 11,3 Gew.-% 0,66-m mit der recht guten Empfindlichkeit von 0,225 Gew.-%/1° C verwendbar.

Vergleichende Löslichkeitsuntersuchungen werden über den abweichenden Verlauf der Verteilungskurven in prim. n-Butanol und in Phenol Aufschluß geben und sind späteren Mitteilungen vorbehalten.

G. Fischer[4] hat $MgSO_4$-Lösungen gegen prim. n-Butanol und auch gegen Testflüssigkeitsgemische geprüft und nur diese zur quantitativen Mikrobestimmung geeignet gefunden. Daher wurde $MgSO_4$ in wäßriger Lösung mit n-Butanol ausgeschüttelt. Die P_α-Werte zeigen eine auffallende Konstanz und mit steigender Konzentration der Ausgangslösung fallende Tendenz. P_α steigt nie über 7,8 Gew.-% $MgSO_4$.

In späteren Veröffentlichungen wird das Verteilungsverhalten anderer Testsubstanzen und Salze mitgeteilt werden. Auch über die Änderung der Verteilungskonstante mit steigender Temperatur wird berichtet werden.

Zusammenfassung

Es wurden einige Zinksalze, das Nitrat, das Sulfat, das Acetat und das Chlorid hinsichtlich ihrer Eignung zur quantitativen Mikroschnellbestimmung nach *Fischer* untersucht. Die dabei gefundenen Bestimmungsmöglichkeiten werden mit den Ergebnissen von Verteilungsversuchen bei Zimmertemperatur in Zusammenhang gebracht. Zwischen

den einzelnen Systemen ergaben sich beträchtliche Unterschiede hinsichtlich der Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit. Diese Unterschiede scheinen in der Art des jeweiligen Anions wie auch in der Löslichkeit des untersuchten Salzes in der Tfl begründet zu sein. Zu Vergleichszwecken wurde ein System mit Magnesiumsulfat angeführt. Für das prim. n-Butanol wächst die Bestimmungsempfindlichkeit in bestimmter Reihenfolge.

Summary

Several zinc salts (nitrate, sulfate, acetate, chloride) were studied with regard to their suitability for the micro rapid determination by the *Fischer* method. The resulting possibilities of determination were brought into harmony with the findings of partition experiments at room temperature. Considerable differences were found between the individual systems with respect to sensitivity and reproducibility. These differences seem to stem from the nature of the particular anion and also from the solubility in the test liquid of the salt under study. A system containing magnesium sulfate is cited for comparison purposes. In the case of primary n-butanol, the sensitivity of the determination increases in a definite order.

Résumé

On a recherché sur quelques sels de zinc: le nitrate, le sulfate, l'acétate et le chlorure, si le microdosage quantitatif suivant *Fischer* convenait. On a rapproché les possibilités de dosage ainsi trouvées, des résultats fournis par les expériences de partage à température ambiante. Il se produit, entre les systèmes individuels, des différences importantes du point de vue de la sensibilité et de la reproductibilité. Ces différences semblent être basées sur la nature de l'anion présent ainsi que sur la solubilité du sel étudié dans le liquide étalon. On s'est servi comme terme de comparaison, d'un système avec le sulfate de magnésium. Dans le cas du n-butanol primaire, la sensibilité du dosage croît suivant une série déterminée.

Literatur

[1] *R. Fischer* und *E. Karasek*, Mikrochem. **33**, 316 (1947).
[2] *R. Fischer* und *J. Horner*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 386.
[3] *R. Fischer*, *E. Pinter* und *H. Auer*, Pharm. Zentralh. **99**, 299 (1960).
[4] *G. Fischer*, Dissertation, Graz 1961.
[5] *F. Gölles*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 597.
[6] *R. Fischer* und *Th. Kartnig*, Pharm. Zentralh. **98**, 366 (1959).

Laboratoire de Recherches microanalytiques, 11, rue Pierre Curie. Paris 5e

Etude comparée par spectrographie d'absorption infrarouge des complexes aquofluorés et aquochlorés du fer-III du type $M_2[FeF_5(H_2O)]$

Par

Mme **Thérèse Dupuis**

Avec 2 Figures

(Reçu le 9 janvier 1961)

Ce travail s'intègre dans une étude générale sur la liaison de l'eau dans les cristaux, dirigée par *J. Lecomte* au Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne[1].

On sait, en effet, que suivant le degré de liaison de l'eau avec le reste de la molécule, les bandes de vibration, en particulier les bandes de vibration de valence de l'eau aux environs de 3 μ, subissent un déplacement plus ou moins grand. D'après la position de ces bandes dans le spectre d'absorption infrarouge des composés que nous étudions, nous pouvons avoir une idée de la manière dont les diverses molécules d'eau se trouvent liées au reste de l'édifice.

De ce point de vue, les complexes du fer-III, du type $M_2[FeX_5(H_2O)] \cdot n\,H_2O$ avec X = F, Cl, Br et M métal monovalent, sont particulièrement intéressants. En effet, l'édifice complexe $[FeF_5(H_2O)]$ présente une symétrie élevée, ce qui laisse supposer un spectre d'absorption assez simple. De plus, dans la région propre aux vibrations de l'eau, on ne peut s'attendre à trouver d'autres bandes d'absorption que celles qui nous intéressent.

Les complexes aquochlorés que nous avons pu préparer cristallisent anhydres, c'est-à-dire sous la forme $K_2[FeCl_5(H_2O)]$ par exemple. Tous les composés fluorés, au contraire, cristallisent soit avec deux, soit avec six molécules d'eau supplémentaires à l'extérieur de l'ion complexe.

Préparation des ferricomplexes

Parmi tous les ferricomplexes fluorés, chlorés ou bromés signalés dans la littérature[2], nous avons pu préparer dans le cas du fluor: les

fluorures de fer et de thallium, de fer et d'argent qui cristallisent avec deux molécules d'eau et les fluorures de fer et de cuivre, cobalt, nickel, zinc et cadmium qui cristallisent avec 6 molécules d'eau. Ces cristaux s'obtiennent à partir de solutions fluorhydriques des fluorures de fer-III et de cobalt, nickel, etc. Ils forment de beaux cristaux rose pâle avec le cadmium, le thallium et l'argent, bleu pâle avec le cuivre et le nickel et blancs avec le zinc.

Afin d'étudier la composition des divers cristaux obtenus, nous avons enregistré leurs courbes de thermolyse à l'aide d'une thermobalance Chevenard à inscription graphique. Les courbes ont été enregistrées en utilisant une vitesse de chauffage linéaire de 100°/heure.

Les courbes de thermolyse relatives aux complexes de nickel et de cobalt (courbe 1, Fig. 1) montrent que ces cristaux sont stables jusqu'à 115°, puis les 6 molécules d'eau de cristallisation s'échappent jusqu'à 190°—200° où se produit un ralentissement dans la pente de la courbe; à 200°, le complexe n'est pas encore décomposé, mais il n'y a pas de palier intermédiaire indiquant l'apparition du composé anhydre: $Co[FeF_5(H_2O)]$ ou $Ni[FeF_5(H_2O)]$.

Le complexe de fer-III et de zinc est beaucoup moins stable sous l'action de la chaleur que les deux composés dont nous venons de parler. Comme nous l'avons déjà remarqué pour d'autres sels hydratés du zinc, l'eau de cristallisation est très peu liée au reste de la molécule. La courbe de thermolyse (courbe 2, Fig. 1) montre un départ d'eau dès 85°. Cette perte se poursuit jusqu'à 180°. Ici encore, il n'y a pas de palier intermédiaire pour le complexe $Zn[FeF_5(H_2O)]$ comme nous le montrent aussi les spectres d'absorption infrarouge des produits obtenus vers 180°.

La courbe de thermolyse du sel de cadmium (courbe 3, Fig. 1) indique une stabilité encore plus faible sous l'effet de la chaleur que pour le complexe contenant du zinc. Elle montre en effet un départ d'eau dès 50° qui se poursuit jusqu'à 120°. Ce départ correspond à celui des 6 molécules d'eau de cristallisation. De 120° à 150°, on observe un palier bien horizontal correspondant au complexe $Cd[FeF_5(H_2O)]$, puis le complexe lui-même se décompose à partir de 150° en perdant à la fois de l'eau et de l'acide fluorhydrique.

Le sel de fer-III et d'argent n'a pas pu être étudié d'une manière complète car il est très instable à la lumière. Il semble se comporter comme le sel de thallium.

La courbe de thermolyse relative au complexe de fer-III et de thallium (courbe 4, Fig. 1) débute par un premier palier horizontal stable jusqu'à 130°, puis il se produit une perte d'eau de 130° à 170° où commence un nouveau palier horizontal. Il se forme alors le complexe anhydre $Tl_2[FeF_5(H_2O)]$ stable jusqu'à 225° et qui se décompose très lentement jusqu'à 300° en perdant à la fois de l'eau et de l'acide fluorhydrique.

Parmi les complexes chlorés analogues aux composés fluorés, la littérature[3] signale que l'on peut obtenir les sels de fer et de lithium, potassium, rubidium, césium, ammonium, béryllium, magnésium et baryum. Parmi ceux-ci, seuls les complexes avec les métaux alcalins

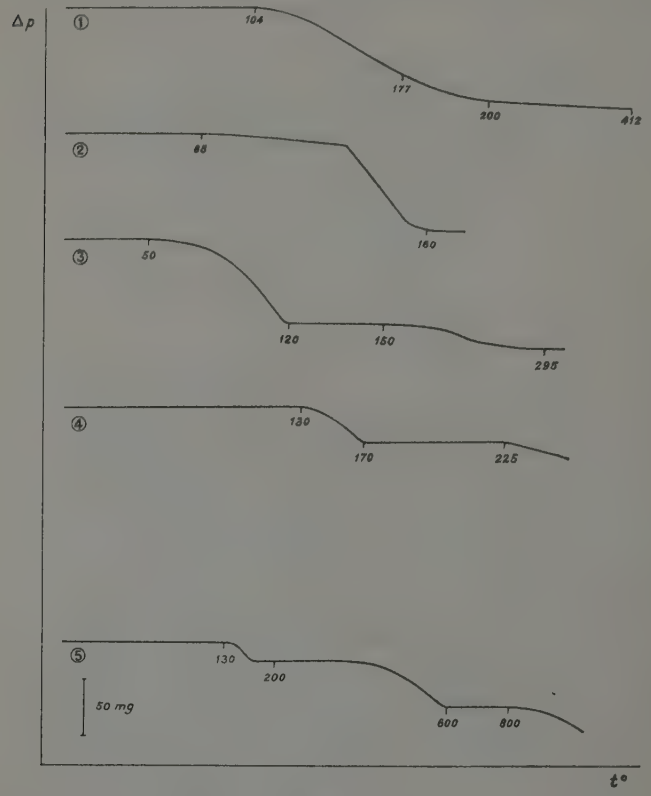


Fig. 1

forment assez facilement en milieu fortement chlorhydrique de beaux cristaux rouge sang, stables à l'air, que l'on peut isoler et doser. Ces quatre chlorures complexes fournissent des courbes de thermolyse et des spectres d'absorption absolument identiques (à l'exception du sel d'ammonium qui possède en plus les bandes caractéristiques du radical NH_4). Nous avons pris comme exemple le sel de potassium.

Sa courbe de thermolyse (courbe 5, Fig. 1) effectuée avec une vitesse d'échauffement de 100°/heure montre qu'il est cristallisé anhydre et stable jusqu'à 130°. Il perd alors la molécule d'eau de constitution en même temps que de l'acide chlorhydrique. A 600°, un palier bien horizontal qui s'étend jusqu'à 800° correspond très exactement au mélange $^1/_2$ Fe_2O_3 · 2 KCl. Puis à partir de 800°, commence la sublimation du chlorure de potassium.

Nous laisserons de coté les divers essais de préparation des ferri-complexes avec le brome car les produits obtenus ne renferment pas d'eau.

Etude spectrographique des complexes obtenus dans la première partie

1. Complexes fluorés

Nous avons enregistré leurs spectres d'absorption infrarouge par la méthode des poudres, en particulier dans la région de 3 à 6 μ où se placent les bandes de vibration de valence de l'eau. L'étude des bandes de l'eau dans cette région est particulièrement fructueuse, car elle permet de distinguer les différents degrés de liaison de l'eau dans les cristaux que nous avons préparés. Ces résultats sont d'ailleurs en parfait accord avec les données des courbes de thermolyse. Les cuves sont confectionnées à sec sur 3 à 5 mg de poudre finement broyée et placée entre des lamelles convenables. Nous avons utilisé trois appareils Perkin-Elmer double faisceau équipés respectivement de prismes en fluorure de calcium, chlorure de sodium et bromure de césium.

Tous les spectres des ferrifluorures montrent bien la présence de deux sortes de molécules d'eau liées différemment au reste de la molécule complexe.

Les composés de fer-cobalt et de fer-nickel montrent 2 fortes bandes d'absorption: l'une à 3400 cm^{-1}, l'autre à 3180 cm^{-1}. Les spectres des produits obtenus à 200° par chauffage de ces complexes indiquent qu'ils contiennent encore les deux sortes d'eau, mais les bandes sont déplacées à 3490 cm^{-1} et 3280 cm^{-1}, ce qui concorde bien avec les résultats des courbes de thermolyse. L'eau subsistant à cette température est encore moins liée que dans le complexe à 6 molécules d'eau.

Le spectre du sel de zinc indique, comme nous l'avons remarqué plus haut la présence d'eau extrêmement peu liée au reste de la molécule par la bande forte à 3520 cm^{-1} et la bande plus faible à 3460 cm^{-1}. Une bande faible à 3246 cm^{-1} correspond probablement à la molécule d'eau du complexe. Par déshydratation à 180°, les bandes ne subissent pas de déplacement.

Dans le cas du sel de cadmium, une bande très forte à 3490 cm^{-1} correspond effectivement à la présence d'eau extrêmement peu liée. Par contre, la deuxième bande forte à 3160 cm^{-1} correspond, comme

dans le cas du sel de cobalt, à la présence dans la molécule complexe d'eau beaucoup plus liée. Par chauffage du complexe jusqu'au palier situé entre 120° et 150°, on n'observe plus qu'une seule bande forte à 3380 cm^{-1}.

Enfin dans le cas du composé de fer et de thallium, on remarque immédiatement que la molécule d'eau du complexe est liée d'une manière particulièrement forte comme le montre la présence de la bande très intense à 2950 cm^{-1}. Une autre bande forte à 3290 cm^{-1} correspond à

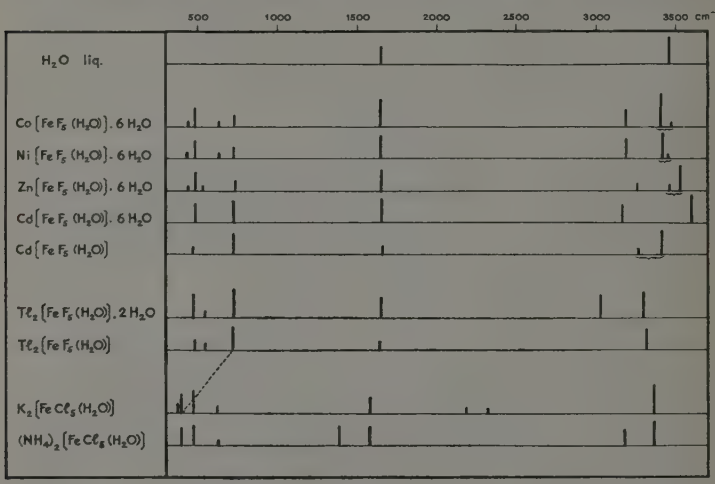


Fig. 2

la présence de l'eau de cristallisation, également très liée dans ce cas au reste de la molécule comme l'indique déjà la courbe de thermolyse.

2. Complexes chlorés

Pour les chlorures complexes, on ne relève qu'une seule bande d'absorption dans la région de 3 μ, située dans tous les cas à 3360 cm^{-1}. Pour les complexes contenant du chlore, on le voit, la molécule d'eau contenue dans l'édifice est moins liée que pour les complexes contenant du fluor.

En dehors des bandes de vibration de valence dont nous venons de parler, on relève également pour l'eau contenue dans ces complexes la bande de déformation plus ou moins déplacée, elle aussi, suivant les degrés de liaison: pour les fluorures, sa position varie de 1618 cm^{-1} à 1660 cm^{-1}. Pour les chlorures étudiés, elle se trouve toujours à 1580 cm^{-1}.

Enfin, nous remarquons la présence vers les basses fréquences d'une forte bande due à la rotation gênée de la molécule d'eau. Elle se situe en général vers 500 cm^{-1}. Cette bande, relevée déjà pour de nombreux hydrates varie également en position suivant le degré de liaison de l'eau. Ici nous enregistrons une bande forte à 480 cm^{-1} et quelquefois une ou deux autres bandes à 440 et 530 cm^{-1}. Ces bandes s'affaiblissent par déshydratation.

En dehors des régions de vibration propre à la molécule d'eau, on peut s'attendre à trouver dans le reste du spectre de ces divers composés un certain nombre de bandes dues aux vibrations de l'édifice complexe lui-même. Si l'on considère que les six groupements entourant l'atome de fer se trouvent placés aux sommets d'un octaèdre régulier, nous pouvons nous attendre à trouver en tout six vibrations dont deux seulement (triplement dégénérées) sont actives en absorption infrarouge. En comparant les spectres obtenus avec ceux des cobaltiammines étudiés par *J. Lecomte*, *R. Duval* et *C. Duval*[4], nous voyons que l'une de ces vibrations se trouve vers 700 cm^{-1}. L'autre se placerait à des nombres d'onde beaucoup plus faibles. Or, nous relevons dans tous les spectres des ferrifluorures complexes une bande forte et bien marquée à 710 cm^{-1}. Cette bande n'apparait jamais pour les complexes chlorés. Par contre, vers des fréquences beaucoup plus basses nous relevons une bande forte à 380 cm^{-1} qui est probablement due au mouvement de vibration du complexe lui-même. L'octaèdre représentant le complexe $[FeF_5(H_2O)]$ doit être peu déformé par le remplacement d'un atome de fluor par une molécule d'eau car on n'observe qu'une seule bande forte dans tous les cas.

En conclusion, cette étude met en évidence une différence très nette entre les complexes chlorés et les complexes fluorés: la liaison de l'eau est constante d'un composé à l'autre pour les ferrichlorures et très proche de celle de l'eau liquide. Pour les ferrifluorures, cette liaison varie au contraire suivant la nature du métal extérieur à l'ion complexe. Elle est particulièrement forte dans le cas du ferrifluorure de thallium. De plus, l'ion complexe $[FeF_5(H_2O)]$ forme un octaèdre régulier, très peu déformé par la présence de la molécule d'eau: la vibration de valence de l'octaèdre entourant l'atome de fer fournit une seule bande forte à 710 cm^{-1}.

Résumé

L'étude des spectres d'absorption infrarouge des ferrihalogènures complexes de formule générale $M_2[FeX_5(H_2O)]$, associée à celle de leurs courbes de thermolyse permet de les classer et de les identifier rapidement. De plus, la position des bandes d'absorption correspondant aux vibrations de OH rend compte de la manière dont l'eau est liée à l'intérieur de l'édifice complexe.

Zusammenfassung

Das Studium der IR-Spektren der Eisen(III)-halogenidkomplexe der allgemeinen Formel $M_2[FeX_5(H_2O)]$ führt im Zusammenhang mit deren Thermolysekurven zur raschen Klassifizierung und Identifizierung dieser Substanzen. Außerdem gibt die den Schwingungen der OH-Gruppe entsprechende Lage der Absorptionsbanden Aufschluß über die Bindungsform des Wassers im komplexen Molekül.

Summary

The infrared absorption spectra of ferrihalide complexes with the general formula $M_2[FeX_5(H_2O)]$, coupled with a study of their thermolysis curves makes it possible to classify and identify them rapidly. Furthermore, the position of the absorption bands corresponding to the OH shows how the water is bound in the interior of the complex structure.

Bibliographie

[1] *J. Lecomte*, J. Chim.-Phys. **50**, 53 (1953).

[2] *R. Weinland* et *O. Köppen*, Z. anorg. Chem. **22**, 266 (1899); *R. Weinland*, *I. Lang* et *H. Fikentscher*, Z. anorg. Chem. **150**, 47 (1925).

[3] *J. Fritzsche*, J. prakt. Chem. **18**, 485 (1839); *P. T. Walden*, Z. anorg. Chem. **7**, 331 (1894); *F. W. Hinrichsen* et *E. Sachsel*, Z. physik. Chem. **50**, 86 (1905).

[4] *J. Lecomte*, *R. Duval* et *C. Duval*, Bull. soc. chim. France **14**, 5ème série, 1048 (1947).

Robert A. Taft Sanitary Engineering Center, U. S. Department of Health, Education and Welfare, Cincinnati 26, Ohio

New Method for the Spectrophotometric Determination and Characterization of *N,N*-Dialkylanilines, Diphenylamines and Carbazoles Using 5-Nitroisatin

By

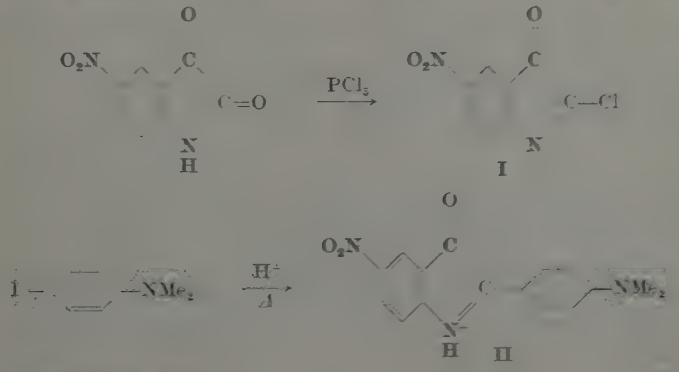
Eugene Sawicki, Thomas W. Stanley, and Walter Elbert

With 5 Figures

(Received November 14, 1960)

Recently several new methods for the detection and determination of organic nitrogen compounds have been described. By the 3-methyl-2-benzothiazolone hydrazone procedure, primary, secondary, and tertiary aromatic amines, diarylamines, indoles, carbazoles, and phenothiazines may be determined[1]. The 4-azobenzenediazonium fluoborate method permits determination of aniline, the 1- and 2-naphthylamines, and the 1- and 2-anthramines, as well as their *N*-alkylated derivatives[2].

This paper describes a test for *N,N*-dialkyl anilines, which is not given by aniline and its *N*-alkyl derivatives. The mechanism of the reaction as applied to *N,N*-dimethylaniline is believed to be as follows:



A green-blue compound, similar to II but without the nitro group, has been synthesized and analyzed[3]. This compound was stated to form blue solutions in water.

Experimental Part

Reagents. All organic nitrogen compounds were obtained from commercial sources and were purified by distillation to a satisfactory boiling point or by recrystallization to a constant melting point. The 5-Nitroisatin was obtained from the Aldrich Chemical Company. For the preparation of anhydrous *o*-dichlorobenzene, the middle fraction was taken during the distillation of reagent grade *o*-dichlorobenzene.

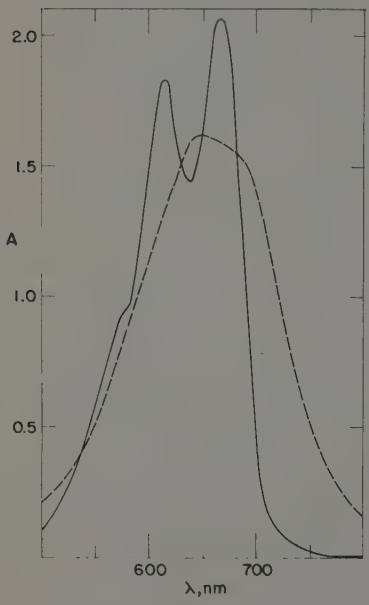


Fig. 1. Visible absorption spectra obtained in 5-nitroisatin chloride test: *N,N*-dimethylaniline and *N*-methylcarbazole (broken line); both $6.67 \cdot 10^{-6}$ molar

5-Nitroisatin Chloride Reagent Solution: 1.3 g of 5-nitroisatin was dissolved in 70 ml hot anhydrous *o*-dichlorobenzene. To this mixture was added 2.1 g of phosphorus pentachloride. The mixture was boiled gently for 3 minutes, cooled to room temperature, and then diluted to 100 ml with anhydrous *o*-dichlorobenzene.

Equipment. A Cary Model 11 recording spectrophotometer with 1-cm cells was used for the spectrophotometric work.

Spectrophotometric Procedure. To 5 ml of the solution of the test substance in *o*-dichlorobenzene in a 50-ml volumetric flask was added 5 ml of the isatin chloride reagent. Dry hydrogen chloride gas was passed through a fresh calcium chloride tube into the mixture at a moderate rate for one minute. The lightly-stoppered flask was heated in a boiling water bath for five minutes, cooled, and then diluted to the mark with *o*-dichlorobenzene. The absorption spectrum of the mixture was determined from 400 to 800 nm against a suitable blank. The wave length maxima and molar absorptivities obtained with various compounds are given in Table I.

Table I. Wave Length Maxima and Molar Absorptivities Obtained in the 5-Nitroisatin Chloride Test

Compound	$\lambda_{max.}$ nm	$10^{-3}\,x$
N,*N*-Dimethylaniline	575 s*	14
	615	27
	665	31
N-Ethyl-*N*-methylaniline	575 s	9.6
	615	18
	666	20
N-Allyl-*N*-methylaniline	575 s	13
	615	23
	666	26
N-Benzyl-*N*-methylaniline	580 s	17
	620	32
	672	37
N,*N*-Diethylaniline	575 s	5.0
	615	10
	665	11
N,*N*-Di-*n*-propylaniline	575 s	13
	619	25
	671	28
N,*N*-Dibenzylaniline	581 s	15
	621	30
	675	34
N,*N*-Dimethyl-*m*-toluidine	550 s	11
	595	21
	639	21
Carbazole	580 b**	11
	675 s	6.4
N-Methylcarbazole	648	24
	675 s	24
N-Ethylcarbazole	650	26
	675 s	25
Diphenylamine	715 b	7.0
	765 s	6.0
N-Methyldiphenylamine	575 s	15
	622	31
	674	35

* s = shoulder. ** b = Broad band.

Interferences

Upon treatment with the reagent, aniline and *N*-methylaniline gave bands around 580 nm (mμ) with molar absorptivities ranging around 2000 to 3000. The spectral bands obtained with the *N*,*N*-dialkylanilines

were much more intense and very characteristic (Fig. 1). Other polynuclear aromatic amines were found to react with the reagent to some extent. However, their spectra differed appreciably from the spectra of the *N,N*-dialkylaniline chromogens.

Phenol and α-naphthol reacted with the reagent. Phenol gave a band at 525 nm which had a very weak absorption at 665 nm. α-Naphthol gave a band at 587 nm with a molar absorptivity of 11000. Indole also reacted to give a chromogen absorbing at 563 nm with a molar absorptivity

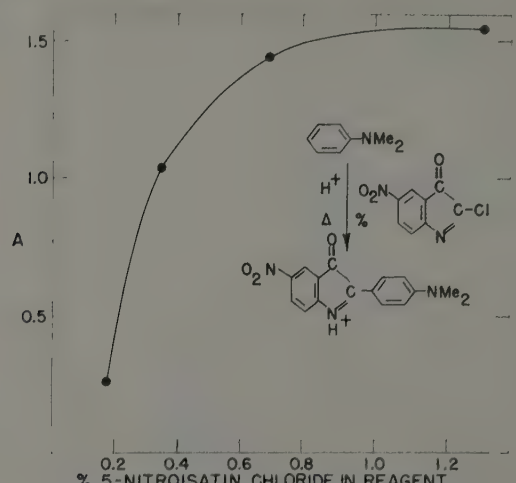


Fig. 2. The effect of the concentration of 5-nitroisatin chloride in the reagent on the absorbance at $\lambda_{max.}$ = 665 nm; concentration of *N,N*-dimethylaniline $5 \cdot 10^{-5}$ molar

of 11000. Except for the polynuclear aromatic amines which were not investigated thoroughly, all interfering compounds gave molar absorptivities of less than 3000 at wave length 665 nm.

Of special interest was the possible interference from polynuclear hydrocarbons such as pyrene and chrysene, as it was shown in a previous paper that some of these compounds can be detected with an isatin chloride[4]. With the procedure described in this paper, pyrene and chrysene gave weak to negative tests; the molar absorptivities at 665 nm were less than 400.

Observations

N,N-dialkyl anilines may be readily differentiated from aniline or an *N*-alkylaniline by means of the spectrophotometric evaluation of

the test. All *N,N*-dialkylanilines gave a characteristic absorption spectrum. Comparison of this spectrum with that of *N*-methylcarbazole emphasizes this point, Fig. 1. The only other compound that gave such a spectrum was *N*-methyldiphenylamine. Ring substitution drastically affects this spectrum, as shown for *N,N*-dimethyl-*m*-toluidine, Table I. Carbazole and the *N*-alkylcarbazoles can be readily distinguished. Similarly diphenylamine can be differentiated from its *N*-methyl derivative.

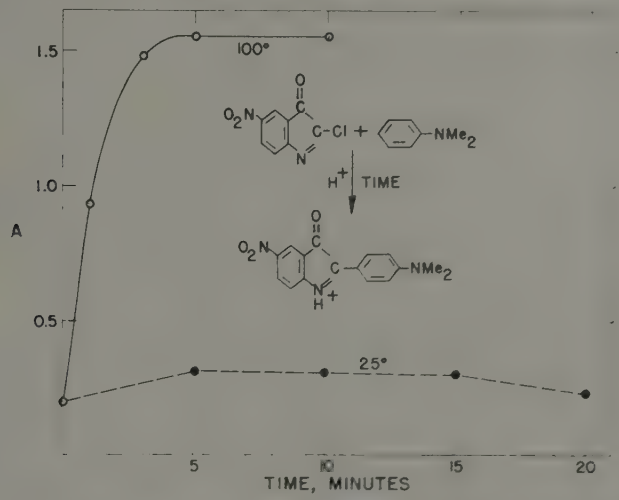


Fig. 3. The effect of the reaction time at 100° C and at 25° C (broken line) on the absorbance at $\lambda_{max.}$ = 665 nm; concentration of *N,N*-dimethylaniline $5 \cdot 10^{-5}$ molar

The spectrophotometric determination of *N,N*-dimethylaniline was investigated by varying the various factors in the standard procedure. Other isatin derivatives can be substituted for 5-nitroisatin, but under the conditions developed in this paper, 5-nitroisatin appeared to be best.

When the 5-nitroisatin chloride reagent was diluted, the color intensity of the final solution was diminished. Fig. 2. The more dilute the reagent, the more drastic was the effect. Higher concentrations of 5-nitroisatin chloride in the reagent gave difficulties because of insufficient solubility. The use of hydrogen chloride gas in the standard procedure approximately doubled the absorbance at wave length 665 nm. However, when hydrogen chloride was passed through the solution for 5 minutes, the absorbance decreased about 8%. The rate of passage of hydrogen chloride gas through the solution has to be roughly standardized, although the duration of passage appears to be more important. Other variables investigated

were the reaction times at room and at boiling temperature after treatment with hydrogen chloride, Fig. 3. The yield of chromogen was considerably

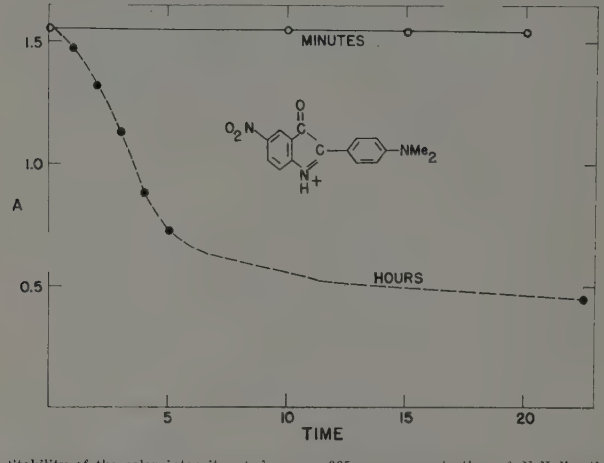


Fig. 4. Stability of the color intensity at $\lambda_{max.} = 665$ nm; concentration of *N,N*-dimethylaniline $5 \cdot 10^{-5}$ molar

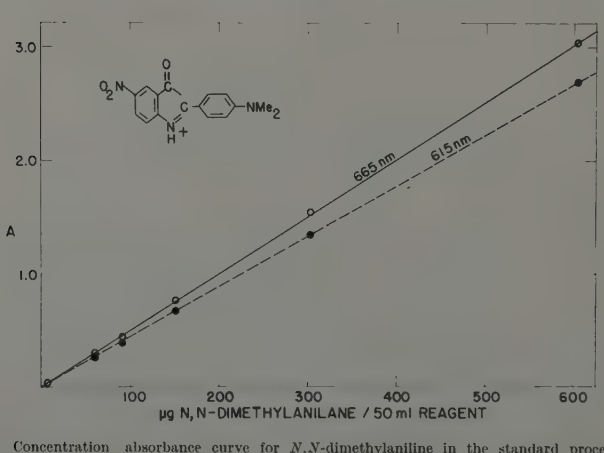


Fig. 5. Concentration absorbance curve for *N,N*-dimethylaniline in the standard procedure at $\lambda_{max.} = 615$ nm (broken line) and at 665 nm

increased when the mixture was heated in a boiling water bath and not just left standing at room temperature. Four to ten minutes of

heating gave maximum absorbance values. Lesser periods of heating gave decreased absorbance values. The final color was stable for 20 minutes but gradually decreased in absorbance from 1.55 to 0.45 in 22.5 hours, Fig. 4. Beer's Law was obeyed at 615 or 665 nm from 6 to 600 μg/50 ml of final solution, Fig. 5.

Summary

N,*N*-Dialkylanilines react with 5-nitroisatin chloride to give a blue-green chromogen with a characteristic absorption spectrum. Aniline and *N*-alkylanilines give an essentially negative test. Determination of *N*,*N*-dialkylanilines and diphenylamine and carbazole derivatives is possible.

Zusammenfassung

N,*N*-Dialkylaniline geben mit 5-Nitroisatinchlorid eine blaugrüne Färbung mit einem charakteristischen Absorptionsspektrum. Anilin und *N*-Alkylaniline geben Absorptionsspektren, die nicht zu Verwechslungen führen können. Die spektrophotometrische Bestimmung von *N*,*N*-Dialkylanilinen, Diphenylamin und Carbazolderivaten ist möglich.

Résumé

Les *N*,*N*-dialcoylanilines réagissent avec le chlorhydrate de nitro-5 isatine pour donner un chromogène vert-bleu dont le spectre d'absorption est caractéristique. L'aniline et les *N*-alcoylanilines donnent un test essentiellement négatif. Le dosage des *N*,*N*-dialcoylanilines, de la diphénylamine et des dérivés du carbazole est possible.

Literature

[1] *E. Sawicki, T. W. Stanley, T. R. Hauser, W. Elbert,* and *J. L. Noe,* Analyt. Chemistry, in press.

[2] *E. Sawicki, J. Noe,* and *F. T. Fox,* Talanta, in press.

[3] *J. van Alphen,* Rec. trav. chim. Pays-Bas **60**, 138 (1941).

[4] *E. Sawicki, T. W. Stanley, T. R. Hauser,* and *R. Barry,* Analyt. Chemistry **31**, 1664 (1959).

Aus dem Forschungslaboratorium der Lobachemie, Wien XIX

Ein Polymethinfarbstoff als spezifisches Magnesiumreagens in der Tüpfelanalyse

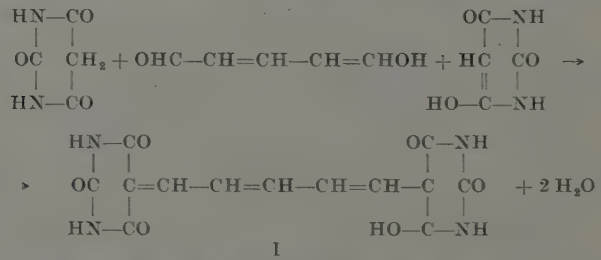
Von

V. Anger

(Eingegangen am 19. Dezember 1960)

Alle bis jetzt in der Tüpfelanalyse verwendeten selektiven Reagenzien auf Magnesium sind Azofarbstoffe[1] oder mit Azofarbstoffen tautomere Verbindungen[2], bei denen der Farbumschlag bei Lackbildung mit Magnesiumhydroxyd von violett auf blau erfolgt.

Es hat sich herausgestellt, daß der rote, durch Kondensation von Glutaconaldehyd mit Barbitursäure[3] nach folgender Umsetzung entstehende Polymethinfarbstoff (I), der auch in alkalischer Lösung rot gefärbt ist und intensiv rein rot fluoresziert, mit Magnesiumsalzen in

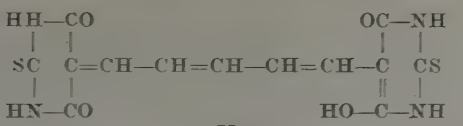


I

alkalischer Lösung rein blaues Magnesiumsalz oder einen Magnesiumlack bildet, wobei die rote Fluoreszenz verschwindet.

Da der Farbumschlag von rot auf blau sehr gut sichtbar ist und nur bei Anwesenheit von Magnesiumsalzen eintritt, dürfte I ein brauchbares Reagens auf Magnesium sein.

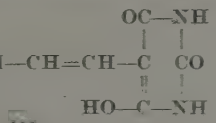
Analoge Verbindungen, die untersucht wurden, zeigten keinerlei Reaktionen mit Magnesiumsalzen. Das Kondensationsprodukt von Glutaconaldehyd und Thiobarbitursäure (II), das in essigsaurer Lösung



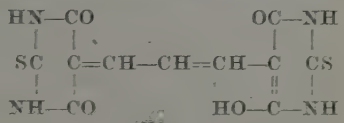
II

blau, in alkalischer Lösung grün gefärbt ist, fluoresziert in alkalischem Medium grün, in Essigsäure gelb und in Mineralsäure rot, es bildet kein Magnesiumsalz, sondern nur in schwach salpetersaurer Lösung violette Salze mit Silber-, Quecksilber(I)- und Kupfer(I)-salzen.

Die Kondensationsprodukte der Barbitursäure und Thiobarbitursäure mit Malondialdehyd[4] (III bzw. IV) zeigten ebenfalls keine Farbreaktionen



III



IV

mit Magnesiumsalzen.

Andere Metallionen reagieren in alkalischer Lösung mit I nicht. Ionen, die mit Alkalien farbige, störende Niederschläge bilden — besonders Cobalt, das einen blauen Niederschlag liefert –, können durch Zusatz von Kaliumcyanid markiert werden. Die Erdalkalimetalle, Aluminium und Zink stören auch in größeren Mengen nicht.

Ist dem Polymethinfarbstoff (I) eine in alkalischer Lösung gelbe Substanz beigemischt — etwa überschüssiger Glutaconaldehyd —, dann erscheint die Farbreaktion auf Magnesium grün: dieser Effekt könnte zur besseren Kontrastfärbung verwendet werden.

Kondensationsprodukte von Homologen des Glutaconaldehyds, wie z. B. 3-Methylglutaconaldehyd mit Barbitursäure[3] sind als Magnesiumreagenzien ungeeignet, da diese selbst in alkalischer Lösung eine blauviolette bis blaue Farbe zeigen, wenngleich sie ebenfalls rot fluoreszieren und blaue Magnesiumverbindungen bilden. Hier ist zu erwähnen, daß auch stark verdünnte alkalische Lösungen von (I) bei Tageslicht und geringer Schichtdicke blau gefärbt sind, im Licht einer Glühbirne jedoch rot erscheinen.

Ausführung der Reaktion

a) In der Eprouvette: Zu 1 ml der Probelösung werden Natronlauge und einige Tropfen Reagenslösung zugesetzt. Bei Anwesenheit von Magnesium tritt eine Blaufärbung auf, während ein Parallelversuch mit dest. Wasser rosa wird.

Erfassungsgrenze: 0,2 μg ml.

Grenzkonzentration: 1 : 5000000.

b) Als Tüpfelreaktion: Zu einem Tropfen Probelösung werden ein Tropfen 2-n Natronlauge und ein Tropfen Reagenslösung gegeben. Bei Anwesenheit von Mg tritt Blaufärbung auf. Bei sehr kleinen Mengen Magnesium wird die Reagenslösung zweckmäßig mit einem Teil 2-n Natronlauge und drei Teilen dest. Wasser verdünnt. Es wird dann je ein Tropfen Probelösung und Reagens in der Mikroeprouvette vereinigt. Ferner soll bei sehr geringen Konzentrationen der Versuch bei künstlichem Licht (Glühbirne) und nicht bei Tageslicht oder tageslichtähnlicher Leuchtstoffröhrenbeleuchtung durchgeführt werden. Es ist zweckmäßig, die Reaktion bei auffallendem Licht oder durch die Öffnung der Eprouvette zu prüfen.

Erfassungsgrenze: 0,1 μg im Tropfen.

Grenzkonzentration: 1 : 500000.

Auf der Tüpfelplatte durchgeführt, ist diese Reaktion wesentlich weniger empfindlich; auf dem Filtrierpapier läßt sie sich nicht durchführen, da das Reagens auf Filtrierpapier mit Alkali blau wird; ob dies auf den unvermeidlichen Magnesiumgehalt des qualitativen Filtrierpapieres (Schleicher & Schüll Nr. 597) oder auf dessen besondere Adsorptionsverhältnisse zurückzuführen ist, konnte noch nicht entschieden werden.

Reagenslösung: 1 bis 2 mg Farbstoff werden entweder mit je einem Tropfen Methylketon und 2-n Kalilauge versetzt und mit Wasser auf 10 ml verdünnt, oder der Farbstoff wird in Dimethylformamid gelöst und entsprechend mit Wasser verdünnt. Die Lösung in Dimethylformamid ist haltbar, die wäßrige Lösung nicht.

Herstellung des Farbstoffes

Pyridylpyridiniumchlorid wird in Wasser gelöst und mit drei Äquivalenten KOH versetzt. Zu dieser Lösung fügt man zwei Äquivalente in verd. Kalilauge gelöste Barbitursäure. Die Mischung wird dann mit 2-n Essigsäure angesäuert. Der Farbstoff fällt in dunklen, fast schwarzen Flocken aus, wird nach einigen Stunden in einer Nutsche abgesaugt und mit dest. Wasser gewaschen. Alle zur Bereitung des Farbstoffes verwendeten Lösungen müssen mit dest. Wasser bereitet werden. Der Farbstoff stellt nach dem Trocknen ein grauschillerndes Pulver dar, er ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, löslich in Dimethylformamid. Fp. 284°.

Analyse: berechnet für $C_{11}H_{10}N_4O_6 \cdot H_2O$: 16,67% N
gefunden: 16,67; 16,77% N.

Zusammenfassung

Der durch Kondensation von Glutaconaldehyd mit Barbitursäure entstehende Polymethinfarbstoff ist ein Mikroreagens auf Magnesium von

besonderer Spezifität und Empfindlichkeit. An dem durch Magnesiumionen in alkalischer Lösung bewirkten Farbumschlag von rot auf blau läßt sich 0,1 μg Magnesium erkennen.

Summary

The polymethine dyestuff produced from glutaconic aldehyde and barbituric acid is a micro reagent for magnesium. It has outstanding specificity and sensitivity. The color change produced by magnesium ion in alkaline solution is from red to blue. It will respond to 0.1 μg magnesium.

Résumé

Le colorant polyméthiné obtenu par condensation de l'aldéhyde glutaconique avec l'acide barbiturique est un réactif du magnésium à l'échelle micro, de spécificité et de sensibilité particulières. On peut déceler 0,1 μg de magnésium d'après le changement de couleur du rouge au bleu produit par les ions magnésium en solution alcaline.

Literatur

[1] *K. Weisselberg*, Dissertation Wien 1930; vgl. *F. Feigl*, Spot Tests in Inorganic Analysis. Amsterdam: Elsevier. 1958; *E. Eegriwe*, Z. analyt. Chem. **76**, 352 (1929).

[2] *F. Feigl* und *D. Goldstein*, Talanta **4**, 209 (1960).

[3] *E. Asmus* und *H. Garschagen*, Z. analyt. Chem. **138**, 404 (1953).

[4] Vgl. *F. Feigl*, *V. Anger* und *V. Gentil*, Clin. Chim. Acta **1960**, 155.

Aus dem Forschungslaboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule, México D. F.

Mikroapparate für Extraktion und Destillation

(Kurze Mitteilung)

Von

Joseph Erdos

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Juli 1960)

Mit dem in Abb. 1 dargestellten Extraktionstrichterchen kann man die in Abb. 2 wiedergegebene Apparatur[1] auch zur Extraktion anwenden. Das mit zwei bis drei Oesen oder Bohrungen versehene Trichterchen wird einfach mit dünnem Platindraht in den Hals des Rundkölbchens (*m*) eingehängt. Der ursprünglich zum Erhitzen unter Rückfluß und zur nachherigen unmittelbaren Destillation konstruierte Apparat funktioniert, wie auch aus der Abbildung klar ersichtlich ist, in folgender Weise:

Das Kölbchen wird mit dem Kühleraufsatz (*r*) mit elastischem Gummi- oder Kunststoffschlauch verbunden; ebenso das Rücklaufrohr (*t*). Das am Kühlerende befestigte Ableitungsrohr (*d*) wird zum Rückfluß eingestellt (freies Rohrende nach oben). Das kondensierte Lösungsmittel durchläuft das Extraktionstrichterchen nach Belieben, bis das Material erschöpft ist. Nachher dreht man *d* um 180°, so daß das kondensierte Lösungsmittel abfließt.

In der Abb. 3 ist eine einfachere und billigere Zusammenstellung wiedergegeben. An einem kleinen Kugelkühler ist das untere Rohrende etwas konisch und leicht

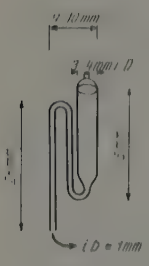


Abb. 1

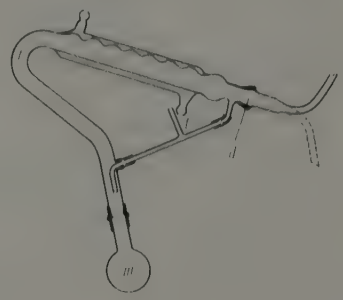


Abb. 2

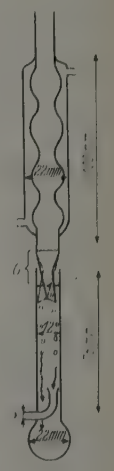


Abb. 3

gebogen ausgebildet. Es wird mit weichem Gummi- oder Kunststoffschlauch an ein langhalsiges Kölbchen befestigt. In den Hals des Kölbchens ist das in Abb. 1 dargestellte Extraktionstrichterchen eingehängt und das Rückflußrohr in Stellung II gebracht. Die kondensierten Tropfen durchlaufen das Extraktionsgut. Nach Beendigung der Extraktion wird das Rückflußrohr in Stellung I gedreht, so daß das kondensierte Lösungsmittel statt auf das zu extrahierende Material durch das eingeschmolzene Trichterchen und das Seitenrohr abläuft (dieses ist während der Extraktion mit Kunststoffschlauch und Klammer verschlossen).

Das zu extrahierende Material wird direkt in das Extraktionstrichterchen eingefüllt, wenn es großkörnig ist, sonst wird es in Seide eingehüllt.

Beide Apparate werden auf einem Mikrowasserbad oder aber mit einer kleinen Glühlampe angeheizt. Man muß nur auf gleichmäßiges Sieden achten und die Heizung so regulieren, daß Kondensation und Abfluß einander entsprechen.

Literatur

[1] *J. Erdos*, Información de Microquímica (Buenos Aires) **3**, 38 (1959).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

The Society for Analytical Chemistry

Annual General Meeting of the Biological Methods Group

The sixteenth Annual General Meeting of the Biological Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 7.0 p. m. on Thursday, December 8th, 1960, in the Restaurant Room of the "Feathers", Tudor Street, London, E. C. 4. The Chair was taken by the Chairman of the Group, Dr. *J. I. M. Jones*, F. R. I. C.

It was announced that the Officers for the next year would be:

Chairman: Mr. *J. S. Simpson*, F. I. M. L. T.
Vice-Chairman: Mr. *W. A. Broom*, B. Sc., F. R. I. C.
Hon. Secretary and Treasurer: Mr. *K. L. Smith*, M. P. S., Standards Department, Boots Pure Drug Co. Ltd., Station Street, Nottingham.

Immediately following the Annual General Meeting a Discussion Meeting on "Problems in the Control of Neomycin Quality" was opened by *J. W. Lightbown*, M. Sc., Dip. Bact. This meeting was under the chairmanship of Mr. *J. S. Simpson*, F. I. M. L. T., the new Chairman of the Group.

Société de Chimie Industrielle

Groupe de la Chimie Analytique

Compte rendu de la séance du mercredi 11 Janvier 1961

La séance est ouverte à 17 h 30 sous la présidence de M. *Cl. Duval*, Président du Groupe de la Chimie Analytique, qui présente ses voeux de bonne année aux membres du Groupe.

La séance débute par quelques communications relatives à la vie du Groupe:

— les manuscrits présentés pour l'obtention du Prix de Chimie Analytique doivent être déposés avant le 1er Mai 1961;

— à la suite de la communication de M. *C. Duval*, intitulée: «A bâtons rompus», une séance de discussion avec le Professeur *G. Charlot* aura lieu dans le courant de l'année;

— quatre nouveaux membres font partie du Groupe:

présenté par MM. *C. Duval* et *L. Roger*, M. *Jacques Puisais*, Chimiste oenologue diplômé, Docteur ès Sciences de l'Université de Poitiers, Directeur du Laboratoire départemental d'Analyses d'Indre et Loire,

présentés par MM. *J. Lecomte* et *C. Duval*, M. *Jean Pierre Labbé*, Ingénieur E. N. S. C. P., et Melle *Nicole Lendormy*, Licenciée ès Sciences,

présenté par M. *I. Voinovitch* et Melle *M. Harmelin*, *M. Duchateau*, Chef de laboratoire aux Glaces de Boussois.

M. *C. Duval* donne la parole à M. *Georges Riedinger*, Ingénieur E. S. P. C. I., Chef du Laboratoire de Micro-Analyse de la Compagnie de Saint-Gobain, pour exposer: «*Microdosage de l'azote selon Dumas; modification du remplissage*

de l'appareil», travail mis au point par M. *G. Riedinger* et M. *L. Carette*. Il est présenté un dispositif de microdosage de l'azote selon Dumas auquel certaines modifications ont été apportées: en plus de l'oxyde de cuivre, servant à la fois de comburant et de catalyseur, l'oxyde de nickel a été utilisé comme agent d'oxydation supplémentaire; le rodage du tube a été éloigné du four. La méthode reste toujours universelle. Cette transformation a permis de réaliser des dosages d'azote corrects dans certains polymères, résultats que l'on ne pouvait obtenir auparavant. M. *Levy* pose quelques questions supplémentaires sur la nature des gaz susceptibles de gêner le dosage (oxyde de carbone en particulier) et sur le choix de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de cuivre.

M. *C. Duval* présente ensuite M. *Alain Berton*, maître de recherches au C. N. R. S., qui avait déjà exposé, il y a deux ans, son travail sur les osmopiles galvaniques, devant notre Groupe. Des progrès ont été apportés depuis dans la mise au point et les applications des osmopiles. M. *A. Berton* présente aujourd'hui: «*Nouvelles osmopiles galvaniques sensible à la plupart des gaz et vapeurs industriels*». Le texte intégral de cette conférence paraîtra dans un prochain numéro de «Chimie Analytique». M. *Berton* donne le principe du fonctionnement d'une pile galvanique et la liste des systèmes mis au point: osmopile A, osmopile C, osmopile I, osmopile à gaz carbonique, osmopiles sensibles à l'acide fluorhydrique, au formol, à la vapeur d'eau. La détection de l'oxyde de carbone est plus délicate. Le système permet des dosages et des mesures de comparaison. Un système récent de lavage de l'électrode permet l'obtention de meilleurs résultats. Il existe aussi des modèles commerciaux (Jouan) de dimensions réduites et de transport facile. Plusieurs question sont posées ensuite à M. *Berton*, par M. *Duval* et par M. *Rigot* sur la théorie du fonctionnement de l'appareil, sur l'influence de l'état de surface des électrodes de platine, sur leur contamination possible, sur les applications en parfumerie (distinction entre l'essence de lavande et l'essence de lavandin).

La séance est levée à 18 h 50.

Buchbesprechungen

Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1959. Vol. LVI. 476 S. London: The Chemical Society. 1960. £2/-/-.

Diese von der Chemical Society London seit Jahren herausgegebenen Fortschrittsberichte sind aus dem chemischen Schrifttum nicht mehr wegzudenken. Das immer stürmischer werdende Anwachsen der chemischen Literatur macht es dem Einzelnen unmöglich, auf einem größeren Gebiet den Überblick zu wahren. Die jährlichen „Fortschritts-Berichte" ermöglichen nun eine rasche Kenntnisnahme der wichtigeren Ergebnisse eines Jahres. Der Band erscheint ungefähr ein halbes Jahr nach dem Ende des Berichtsjahres, eine erstaunliche Leistung, wenn man die Vielfalt der referierten Zeitschriften (800) und der Gebiete bedenkt, die von verschiedenen sachkundigen Wissenschaftern bearbeitet werden. Die großen Teilgebiete: allgemeine und physikalische Chemie, anorganische, organische Chemie, Biochemie und analytische Chemie werden wohl in jedem Jahr behandelt, aber innerhalb dieser großen Gruppen können Änderungen eintreten. Man gewinnt den sicheren Eindruck, daß jeder wichtige Fortschritt auch seine Erwähnung findet. Sehr wertvoll ist auch das ausführliche Autoren- und Sachregister, das mit einer Liste der referierten Zeitschriften den Band abschließt. *F. Wessely*-Wien

W. Horwitz, Chairman and Editor, *A. H. Robertson*, *H. J. Fisher*, *E. A. Epps*, Jr., *F. W. Quackenbush*, and *Helen Reynolds*, Committee on Editing Methods of Analysis: **Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists.** 9. Aufl., 1960. Mit 90 Abb. und 80 Seiten Tabellen, XX, 832 S. Association of Official Agricultural Chemists, P. O. Box 540, Benjamin Franklin Station, Washington 4, D. C. $ 17,50 und $ 0,50 für Postgebühr ins Ausland. (Ermäßigungen bis zu $ 13,50 bei Bestellung mehrerer Exemplare, die aber an verschiedene Adressen gehen können.)

Die neunte Auflage erscheint in größerem Format und sorgfältig bedachter neuer Aufmachung, um Raum für zwei weitere Kapitel und die Einfügung zahlreicher neuer oder zusätzlicher Analysenverfahren zu gewinnen. Behandelt werden die Analysenmethoden für Düngemittel, Insekten- und Pilzbekämpfungsmittel [anorganisch und organisch einschließlich Bis(*p*-chlorphenyl)-trichloräthan, Hexachlorcyklohexan, Malathion, Parathion, Tetraäthylpyrophosphat usw.], Desinfektionsmittel, Nahrungsmittel und Getränke aller Art, Gewürze und Gewürzextrakte, Futtermittel, Konserven, Drogen, kosmetische Präparate aller Art, u. a. Von besonderem Interesse scheinen die Verfahren zur Bestimmung oder Auffindung von an Lebensmitteln zurückgebliebenen Bekämpfungsmitteln [einschließlich 2-(*p*-tert.-Butylphenoxy)-methyläthyl-chloräthylsulfit, Hexachlorcyklohexan, Trichlormethylthiocyklohexandicarboximid, DDT, Malathion oder *S*-Bis(Äthoxycarbonyl)äthyldimethylphosphordithionat, Natriummonofluoracetat, Piperonylbutoxyd, u. a.] und von Zusätzen (Konservierungsmitteln, Süßstoffen, Drogen, wie Diäthylstilböstrol, Bithionol, u. a., und antibiotischen Präparaten, wie Penicillin, Bacitracin, u. a.) in Lebens- und Futtermitteln zu sein. Wenn man bedenkt, daß in den Vereinigten Staaten der jährliche Umsatz an Zusatzstoffen allein zu Futtermitteln (einschließlich medizinischer Präparate und Antibiotica) einen Wert von 100 Mio $ bereits übersteigt, so scheint es unerläßlich, eine genaue und umfassende Kontrolle zu üben, was ohne die Verfügbarkeit verläßlicher Analysenverfahren natürlich unmöglich wäre.

Die Fülle des in verhältnismäßig kleinem Raum Gebotenem ist durch den Gebrauch von Abkürzungen und eine einfache k|are Darstellung ermöglicht, die bei mangelhafter Übung im Gebrauch der englischen Sprache die Benutzung des Werkes beträchtlich erleichtern sollte, wenn man mit den Definitionen auf Seite XVII beginnt.

Der Wert des Buches hängt von der Verläßlichkeit der beschriebenen Methoden ab. Diese ist dadurch sichergestellt, daß Analysenverfahren nur nach umfassender praktischer Prüfung aufgenommen werden, wenn sie sich in den Händen professioneller Analytiker als befriedigend erwiesen haben. Etwa 300 Chemiker und Mikrobiologen nehmen derzeit an der Überprüfungsarbeit teil, die den Zweck hat, amtliche und private Überwachungsstellen, landwirtschaftliche und Lebensmittelindustrien, sowie auch die Laboratorien, die sich mit wissenschaftlichen Studien an Lebensmitteln, Drogen, kosmetischen Präparaten und in der Landwirtschaft gebrauchten Chemikalien beschäftigen, mit den erforderlichen analytischen Kontrollverfahren zu versehen. Die Association of Official Agricultural Chemists leitet diese Arbeit seit ihrer Gründung im Jahre 1884.

Für eine geringe Vergütung ($ 2,—) erhält der Besteller auch Sonderabzüge betreffend Änderungen an den Analysenverfahren, die im Zeitraume 1960 bis 1963 genehmigt werden. *A. A. Benedetti-Pichler*-New York

Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. (Mit Ausnahme der quantitativen Analyse.) Bearbeitet von *Gerhart Jander* und *Hildegard Wendt*. Dritte, neubearb. Aufl. Mit 47 Abb., XIX, 421 S. Stuttgart: S. Hirzel Verlag. 1959. Ganzl. DM 22,—.

Der Eindruck, den das erste Praktikumsbuch auf den Studierenden ausübt, ist oft von entscheidender Bedeutung für seine weitere Entwicklung. Neben einer experimentellen Einführung sucht er vorerst eine Verbindung zur anorganischen Hauptvorlesung, die stets mit theoretischen Betrachtungen und Erkenntnissen beginnt. Später muß sich der Praktikant Rat holen können, wenn schwierige qualitative Analysen besondere Wege oder Nachweise erfordern. „Jander-Wendt" ist solch ein vielbenütztes Lehrbuch, daß nun in der 3., völlig neubearbeiteten Auflage vorliegt. Der anorganische und analytische Stoff ist neugegliedert, wodurch eine klare Übersicht, sowie ein rasches Zurechtfinden im Text ermöglicht wird. Erprobte Ratschläge und übersichtliche Tabellen, Halbmikromethoden und Tüpfelnachweise machen dieses Buch über das Anfängerpraktikum hinaus verwendbar.

Die neue Auflage ist von unseren Studenten mit Freude aufgenommen worden.

A. Brukl-Wien

H. J. Otte: **Leitfaden der Medizinischen Mikrobiologie.** Mit 30 Abb., XV, 190 S. Stuttgart: G. Fischer-Verlag. 1960. DM 16,50.

Das vorliegende Buch stellt eine Einführung in die Technik der medizinischen Mikrobiologie dar und entspricht größtenteils den praktischen Anforderungen. Gegliedert ist der Leitfaden in die Abschnitte: Begriffserklärungen, Morphologie und Einteilungsmöglichkeiten der Bakterien, bakteriologische und serologische Untersuchungsverfahren, einschließlich einer kurzen methodischen Einführung in die Blutgruppenserologie, Bestimmung der Antibiotikaempfindlichkeit, Spezielle Mikrobiologie und Rezepte für die Bereitung der wichtigsten Nährböden.

Zu begrüßen sind auch die Hinweise auf die Gefahren, wie sie bei der Arbeit mit Bakterien auftreten können, und die Vorsichtsmaßregeln zur Verhütung von Laborinfektionen.

Die Kapitel über bakteriologische Diagnostik und bakerielle Infektionen können für den praktischen Gebrauch und für die Einarbeitung in die Praxis der medizinischen Bakteriologie sehr empfohlen werden. Hingegen bieten die in den Abschnitten Viren und Pilze gegebenen Hinweise keine Handhabe für eine praktische Laboratoriumsarbeit. Es wäre empfehlenswert, dies bei der Neuauflage zu berücksichtigen und außerdem einige störende Druckfehler zu eliminieren.

W. Stöckl-Wien

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52